

N° d'enregistrement

au C.N.R.S. A.O. 4363

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES.SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

par

René MAHE

pour obtenir

le grade de Docteur ès.Sciences.

1^{re} Thèse : ETUDE STRUCTURALE DES NIOBATES DE PLOMB.

2^{ème} Thèse : PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

soutenue le 7 OCTOBRE 1970 devant la commission d'examen:

MM. H. BRUSSET

Président

M. CHATELET

R. COLLONGUES

} Examinateurs

Mme H. GILLIER-PANDRAUD

Invitée

M. H. MERMOZ

Invité

N° d'enregistrement

au C.N.R.S. A.O.4363

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES.SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

par

René MAHE

pour obtenir

le grade de Docteur ès.Sciences.

1^{ère} Thèse : ETUDE STRUCTURALE DES NIOBATES DE PLOMB.

2^{ème} Thèse : PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

soutenue le 7 OCTOBRE 1970 devant la commission d'examen :

MM. H. BRUSSET

Président

M. CHATELET

R. COLLONGUES

} Examineurs

Mme H. GILLIER-PANDRAUD

Invitée

M. H. MERMOZ

Invité



TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>CHAPITRE I</u>	
Introduction générale.....	1
<u>CHAPITRE II</u>	
<u>II-1 Préparations des composés étudiés.</u>	
II-1-1 - Analyses des produits de départ.....	4
II-1-2 - Préparation des échantillons avant chauffage.....	6
II-1-3 - Traitements thermiques.....	6
II-1-4 - Contrôle et analyses des composés obtenus.....	7
<u>II-2 Contribution à l'étude des phases, stables à température ordinaire, après chauffages des mélanges:</u>	
<u> x Pb O, (1-x) Ba CO₃, Nb₂O₅</u>	
II-2-1 - Système PbO-Nb ₂ O ₅	11
II-2-2 - Système BaO-Nb ₂ O ₅	15
II-2-3 - Système PbNb ₂ O ₆ -BaNb ₂ O ₆	17
<u>CHAPITRE III</u>	
<u>DETERMINATION DES STRUCTURES</u>	
III-1 - Structure cristalline de PbNb ₂ O ₆ rhomboédrique.....	19
III-1-1 -Caractérisation de la maille.....	19
III-1-2 -Groupe spatial.....	21
III-1-3 -Contenu de la maille. Densité.....	23
III-1-4 -Analogies avec PbTa ₂ O ₆ rhomboédrique.....	23
III-1-5 -Mesure et correction des intensités diffractées.....	24

III-1-6 -Localisation des atomes de plomb et de niobium.....	27
III-1-7 -Localisation des atomes d'oxygène.....	45
III-1-8 -Agitation thermique.....	47
III-1-9 -Description de la structure.....	47
 III-2 Structure cristalline de $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$	51
III-2-1 -Caractérisation et contenu de la maille.....	51
III-2-2 -Groupe spatial.....	53
III-2-3 -Enregistrement des intensités diffractées.....	53
III-2-4 -Localisation des atomes de plomb et de baryum.....	54
III-2-5 -Localisation des atomes de niobium.....	60
III-2-6 -Localisation des atomes d'oxygène.....	62
III-2-7 -Affinement de la structure.....	65
III-2-8 -Description de la structure.....	71

CHAPITRE IV

INTERPRETATION DES STRUCTURES ET DEVELOPPEMENTS.

IV-1 Correspondance entre la structure de $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ et celle de la phase orthorhombique de PbNb_2O_6	72
IV-2 Le polymorphisme du métaniobate de plomb	75
IV-2-1 -Influence des méthodes de préparation sur l'existence des trois phases.....	75
IV-2-2 -Définition structurale des trois variétés polymorphes...	77
IV-2-3 -Etude des transitions.....	81
IV-3 Remarques sur l'évolution des structures dans le système $\text{PbO-Nb}_2\text{O}_5$	87

<u>IV-4 Place du métaniobate de plomb dans la classification des oxydes mixtes.....</u>	95
IV-4-1 -Composés de formule $A^{+2}B_2^{+5}O_6$	95
IV-4-2 -Composés de formule $A_2^{+2}B_2^{+5}O_7$	107
<u>IV-5 Relations entre les structures et les propriétés physiques de $PbNb_{2.0}O_6$ et de $Pb_{0.7}Ba_{0.3}Nb_{2.0}O_6$.....</u>	110
IV-5-1 -Propriétés optiques.....	110
IV-5-2 -Propriétés diélectriques.....	111
solides	
A - Dans les solutions dérivant de $PbNb_{2.0}O_6$	112
B - Dans les solutions solides non-stoechiométriques....	115
IV-5-3 -Propriétés magnétiques.....	120

CHAPITRE V

<u>RESUME - DISCUSSIONS - CONCLUSIONS.....</u>	123
<u>BIBLIOGRAPHIE.....</u>	129

APPENDICES

I - Texte du programme de la méthode de HOWELL-PHILLIPS et ROGERS.....	135
II- Liste des F_c et des F_o de $PbNb_{2.0}O_6$ rhomboédrique.....	140
III-Distances interatomiques dans $PbNb_{2.0}O_6$ rhomboédrique.....	143
IV- Liste des F_c et des F_o de $Pb_{0.7}Ba_{0.3}Nb_{2.0}O_6$	146
V - Distances interatomiques dans $Pb_{0.7}Ba_{0.3}Nb_{2.0}O_6$	153

CHAPITRE 1

Introduction générale.

Préparé pour la première fois en 1936 par SUE (1) il a fallu attendre 1953 pour que des études physiques et chimiques approfondies soient entreprises sur le métaniobate de plomb; en effet, à cette date GOODMAN (2) en découvrait les propriétés ferroélectriques. Depuis, le nombre et l'importance des publications sur ce composé n'ont cessé de croître: l'existence du point de CURIE situé à 570°C, qui fut, jusqu'en 1961, le plus élevé parmi les substances ferroélectriques connues explique en partie l'attraction des chercheurs dans le choix de leurs investigations.

Si nous avons à présenter une classification sommaire de ces recherches, nous distinguerions essentiellement deux groupes de travaux. Les premiers de ceux-ci de nature plus physique ou technologique, ont eu pour but de bien définir les conditions de synthèse et de stabilisation de la phase ferroélectrique, puis d'utiliser au mieux cette propriété, naturelle ou renforcée, soit sur des céramiques, soit sur des monocristaux du composé.

Le second groupe de publications, à caractère plus chimique, contiendrait surtout des études systématiques sur le polymorphisme du métaniobate de plomb (3), sur le système binaire $\text{PbO-Nb}_2\text{O}_5$ (4), puis sur différents systèmes pseudo-binaires alliant $\text{Pb Nb}_2\text{O}_6$ avec d'autres niobates ou tantalates; enfin, des recherches abordant les liens pouvant exister entre les structures des différentes variétés polymorphiques du métaniobate de plomb et leurs propriétés physiques (5).

Les différences quant aux objectifs de ces deux types de travaux ne sont bien souvent qu'apparentes; leur constante complémentarité existe sous une forme plus ou moins évidente.

Une première partie de notre travail concernant les préparations et les stabilités des phases dans le système PbNb_2O_6 - BaNb_2O_6 pourrait se situer dans le premier groupe de ces recherches. Néanmoins, l'essentiel de notre contribution, visant à préciser les connaissances structurales du métaniobate de plomb serait à inscrire dans le second groupe.

En dépit des nombreux travaux antérieurs, l'étude bibliographique met en évidence d'étonnantes lacunes sur les descriptions quantitatives des structures du métaniobate de plomb: en effet, ces structures n'ont jamais été envisagées autrement que par assimilation à des "structures types" déjà déterminées sur d'autres composés, à la suite d'observations et d'interprétations de diagrammes de poudre Debye-Scherrer; or, ceci nous semble une extrapolation parfois dangereuse, (comme par exemple avec LiNbO_3 (6), Li_3NbO_4 (7) etc...) toujours qualitative quant à la description d'une structure à l'échelle atomique.

Dans le cas particulier du métaniobate de plomb, plusieurs auteurs ont déploré, en conclusion de leurs travaux, qu'aucune détermination de structure n'ait été tentée: (COATES et KAY en 1957 (8), FRANCOMBE en 1960 (9), SUBBARAO et SHIRANE en 1960 (10)); WADSLEY en 1964 (11) s'étonne encore du manque d'analyse structurale précise de ce composé devenu un des plus importants parmi les substances ferroélectriques de base.

Nous pensons que l'explication de cette absence de détermination structurale tient essentiellement à deux types de difficultés que nous avons dû surmonter :

1°) La difficulté d'obtenir des monocristaux suffisamment bien formés de manière à exploiter les effets de diffraction par rayons X. La présence fréquente d'une macule, liée ici au polymorphisme du composé, peut interdire toute interprétation des clichés de diffraction. La technique de croissance des monocristaux de PbNb_2O_6 de taille suffisante, est un problème encore actuel; à notre connaissance, les meilleurs résultats ont été obtenus soit par la méthode des fondants (12), soit par une méthode de tirage du type BRIDGMAN-STOCKBARGER (13).

2°) La complexité du contenu de la maille cristalline de la forme orthorhombique qui contient 20 groupements formulaires PbNb_2O_6 .

Dans l'unité asymétrique d'une pseudo-maille, nous avons dû affiner simultanément les coordonnées de 27 atomes symétriquement indépendants. La présence d'une importante absorption due aux nombreux atomes lourds; les atomes d'oxygène qui sont individuellement peu diffractants, mais dont la contribution (pour les 120 atomes de la maille réelle) à la diffraction globale est comparable à celle des atomes de plomb ou de niobium, sont autant d'éléments défavorables à la résolution de la structure.

La détermination d'autres structures publiées récemment, permet une étude comparative des types structuraux pouvant survenir dans le cas de composés répondant à la formule $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{V}}\text{O}_6$ (avec $\text{B}^{\text{V}} = \text{Nb}^{\text{V}}$ ou Ta^{V}) ce qui était jusqu'alors impossible. En effet, si les composés ABO_3 , du type perovskite qui comprend actuellement plus de 300 oxydes mixtes (14), ont été étudiés et classés de manière satisfaisante (6) (15) (36), il n'en est pas de même des composés AB_2O_6 correspondant aux mêmes éléments.

Remarquons que certains composés AB_2O_6 (tel que PbNb_2O_6 rhomboédrique (3)) avaient été classés hâtivement dans la série du type perovskite lacunaire $\text{A}_{0,5}\text{BO}_3$.

Nous avons donc tenté de contribuer à lever les incertitudes structurales des différentes variétés de PbNb_2O_6 et à éclaircir les possibilités de transitions entre celles-ci. L'étude de la stabilisation de la phase orthorhombique de type bronze de tungstène nous a amené à explorer le système PbNb_2O_6 - BaNb_2O_6 sous l'aspect de l'identification des phases. La détermination des structures par diffraction des rayons X sur monocristaux nous permettra de situer les caractères spécifiques des diverses formes de PbNb_2O_6 par rapport aux autres composés $\text{A}^{\text{II}}\text{Nb}_2^{\text{V}}\text{O}_6$.

Dans un dernier chapitre enfin, nous essaierons de mettre en évidence les liens qui peuvent exister entre les propriétés physiques et les structures déterminées.

CHAPITRE II

II-1 Préparations des composés étudiés.

II-1-1 - Analyse des produits de départ.

Nous nous sommes attachés à n'employer que des produits dont la pureté chimique et la variété cristalline étaient aussi bien définies que possible. En effet, d'une part, la présence de faibles pourcentages d'impuretés (même inférieures à 1%) (4) (16) peut fausser les résultats concernant les stabilités et l'évolution des différentes variétés des niobates préparés; d'autre part, il est possible d'envisager des différences dans les réactions à l'état solide, selon que l'on utilise une variété ou une autre. Ceci pourrait être particulièrement sensible pour les échantillons soumis aux plus basses températures.

Toutes nos préparations ont été effectuées avec les composés suivants :

a - Nb_2O_5 - Il est nécessaire de rappeler le polymorphisme complexe de Nb_2O_5 .

Jusqu'en 1941, seules les trois variétés : T (tiefform) stable au-dessous de 900°C, M (mittelform) stable entre 900 et 1100°C, et H (hochform) stable au-dessus de 1100°C, étaient admises par BRAUER (17). Depuis cette première étude fondamentale de nombreuses autres formes ont été préparées et étudiées; on peut, actuellement, distinguer dix variétés allotropiques. Parmi celles-ci, citons les formes P (prismen), B (blätter) et N (nadeln) signalées par SCHAFER et SCHULTE en 1962 (18).

Les structures de certaines d'entre elles (N, R, H) ont en particulier été déterminées par S. ANDERSON (19). Les transitions entre les différentes formes ne sont pas réversibles au même degré, par exemple la transformation de H ou M en T est considérée comme impossible. Par contre, les différentes variétés ou leur mélange se transforment facilement par chauffage à l'air en forme H. Pour des raisons de reproductibilité, seul le pentoxide stoechiométrique Nb_2O_5 doit être utilisé comme oxyde de départ. Or nous savons qu'une non-stoechiométrie, même très faible, de $NbO_{2,5-x}$ (ou mieux $(Nb^{IV}_{2x} Nb^{V}_{1-2x})O_{2,5-x}$) sous la forme H, se traduit par une coloration bleu-noir

déjà assez intense pour $x=0.03$ (17). Un simple chauffage à l'air pendant 3 heures vers 500°C fait disparaître toute trace de coloration et donne la variété H stoechiométrique.

L'oxyde de niobium dont nous disposons (Nb_2O_5 de haute pureté (99.9%) avait comme impuretés principales : Si: 360ppm, Ta: 350ppm, Zn: 100ppm et W: 100ppm. Il était en fait un mélange de diverses variétés avec prédominance de la forme haute température, (H) d'après BRAUER, ou $\{\alpha\}$ monoclinique (20).

La température de fusion de Nb_2O_5 n'est pas connue avec une grande précision: RUFF et SUDA (21) ont observé une fusion non congruente avec décomposition en NbO_2 à 1520°C ., ORR (22) a mesuré une température de fusion de 1512°C . Lors des préparations de niobates, nous avons opéré à des températures inférieures à celle du point de fusion des produits de départ et du composé à obtenir; Nb_2O_5 réagit donc à l'état solide.

Un chauffage à l'air à 1200° pendant quelques heures permet d'obtenir la variété H pure. Tous nos échantillons ont été préparés à partir de cette seule variété parfaitement stable pendant tous les traitements thermiques.

b - PbO - C'est un produit R.P. (99%).

L'analyse du fournisseur indique comme impuretés maximales relatives : Fe: $2 \cdot 10^{-3}$, Cu: 10^{-3} et Ag: $5 \cdot 10^{-4}$. L'analyse radiocristallographique réalisée à température ordinaire a permis d'assimiler l'oxyde de plomb utilisé à un mélange de 80% de la forme massicot orthorhombique (23) et de 20% de la forme litharge quadratique (24).

De 488°C à 880°C , PbO est entièrement sous la forme massicot- β haute température, au-dessus de 880°C PbO est liquide.

Dans la plupart de nos préparations, PbO réagit entièrement avant sa fusion pour donner un composé solide au-dessous de 1200°C . Seulement dans quelques cas particuliers, que nous signalerons, où PbO est en excès par rapport à la composition du corps formé, il joue au-dessus de 880°C un rôle de fondant.

c - BaCO_3 - C'est un produit R.P. (99,5%) contenant comme impuretés principales : Pb: $5 \cdot 10^{-4}$ et Fe: $5 \cdot 10^{-4}$. Le spectre de diffraction aux rayons X est en très bon accord avec celui de la forme orthorhombique stable à basse température (25).

II-1-2 - Préparation des échantillons avant chauffage.

Nous avons été amenés à préparer les trois séries d'échantillons suivants :

1°) Pour l'étude des phases polycristallines stables à température ambiante, à partir des mélanges : $x \text{ PbO}$, $(1-x) \text{ BaCO}_3$, Nb_2O_5 ; x variant de 0 à 1 entre les limites 0 et 1 inclusivement.

2°) Pour l'obtention de monocristaux de PbNb_2O_6 de forme rhomboédrique à partir de $\text{PbO-Nb}_2\text{O}_5$.

3°) Pour l'obtention de monocristaux de la solution solide $\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ orthorhombique.

Ayant en vue l'étude structurale de la phase de type bronze de tungstène (ferroélectrique) nous pouvions, soit préparer la phase PbNb_2O_6 , stabilisée par cuisson prolongée à haute température, soit opérer la cristallisation de cette phase par l'introduction d'une quantité déterminée de baryum. Nous avons préféré cette dernière solution qui ouvrait l'étude structurale non seulement sur la structure du type bronze de tungstène, mais aussi le rôle joué par le baryum dans cette structure.

Nous avons limité nos essais de cristallisation de $\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ pour $x=0.7$ et $x=0.8$.

Dans chacune des ces trois séries d'échantillons, les produits ont été mélangés en quantités convenables puis homogénéisés et broyés dans un broyeur à jarre de nylon, avec des billes de corindon pendant deux heures. La poudre légèrement humidifiée à l'eau distillée a été moulée en disque sous 200kg/cm^2 de pression.

II-1-3 - Traitements thermiques.

Le four à moufle utilisé était de type ERSCEM, avec régulateur de température à PYRECTRON dont la précision était de $\pm 20^\circ$ à 1000°C . Les montages de température, les paliers et les refroidissements des échantillons ont été programmés.

1°) Les échantillons du mélange $x\text{PbO}, (1-x)\text{BaCO}_3, \text{Nb}_2\text{O}_5$ ont été soumis à un chauffage à l'air à 550°, 600°, 700°, 800°, 900°, 1000°, 1100°, 1200° ou 1300°C durant un palier d'une heure trente. Ils ont été placés dans des creusets de platine, eux-mêmes enfermés dans des cages d'alumine "DEGUSSIT".

2°) Pour les cristallisations de PbNb_2O_6 rhomboédrique, les disques de $\text{PbO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$ encore placés dans des creusets de platine, ont été introduits dans une cage d'alumine étanche, contenant par ailleurs une certaine quantité de PbO de manière à en saturer l'atmosphère.

Ceci avait un double but :

a- éviter des pertes en Pb , susceptibles de se produire lors de la cuisson.

b- favoriser la cristallisation, ce que nous admettons comme un fait d'expérience.

Dans ces conditions, les échantillons ont été soumis à un chauffage de 1h30 à 1150°C puis refroidis à environ 10 degrés/heure jusqu'à la température ambiante.

3°) Pour les cristallisations des solutions solides $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ et $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$, les disques ont d'abord subi une cuisson d'une heure à 1100°C puis après avoir été de nouveau broyés et pastillés ont été recuits à 1300°C pendant 24 heures à l'air. Le régime suivi par le refroidissement a été échelonné sur deux heures jusqu'à 1100°C et sur 36 heures jusqu'à 400°C.

II-1-4 - Contrôle et analyses des composés obtenus.

1°) Etude des pertes en PbO .

Cette précaution nous est imposée à cause de la volatilité bien connue de l'oxyde de plomb. Le contrôle a été fait par pesée de disques de PbO (de l'ordre de 20 grammes) avant et après chauffage à l'air, dans les mêmes conditions que nos préparations (II-1-3 (1°)).

Les pertes en poids présentées dans le tableau I sont sensiblement en accord avec celles observées par NELSON et COOK [26].

Température de chauffage	Durée du palier	Perte de poids
600°	1H30	0,1 %
650°	"	0,24%
700°	"	0,22%
800°	"	0,25%
900°	"	0,36%
1000°	"	0,30%
1150°	"	0,52%
1300°	"	0,32%
1300°	3H	1,3 %
1300°	12H	4,4 %

TABLEAU I

Par contre, lorsque nous opérons en atmosphère de PbO, nous observons un léger gain en poids, de l'ordre de 1% pour un chauffage de 1H30 à 1150°C.

Ces résultats justifient nos préparations, à savoir :

- chauffage à l'air, lorsque les températures et les durées de cuisson ne sont pas trop élevées, ou lorsqu'un excès de PbO risque de fausser l'analyse des poudres cristallines (préparations II-1-3 (1°)).
- chauffage en atmosphère de PbO, pour les essais de cristallisation pendant lesquels les traitements thermiques sont nécessairement plus longs. La présence d'un léger excès de PbO n'est pas gênante, car l'oxyde de plomb diffuse lentement à partir de la surface du disque et n'atteint pas le "coeur" où se trouvent les inclusions monocristallines exploitables (préparations II-1-3 (2°) et (3°)).

2°) Analyses chimiques.

Nous avons opéré ce contrôle uniquement sur les échantillons monocristallins servant aux déterminations de structure.

a - Dosage des cristaux de PbNb_2O_6 rhomboédrique.

Les cristaux finement pulvérisés ont subi une fusion en présence de KHSO_4 . Le niobium précipité par le cupferron, en milieu tartrique acide a été dosé par gravimétrie (27). Le plomb a été séparé par électrolyse sous forme de PbS .

Les résultats suivants confirment bien la composition pondérale du métaniobate de plomb.

	% théorique	Analyse 1	Analyse 2
Nb_2O_5	54.4	54.7	53.8
PbO	45.6	45.1	45.1

b - Dosage des cristaux de $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Une méthode analogue à la précédente a donné les résultats suivants (en % pondéral) :

$\text{Nb}_2\text{O}_5 = 59.4\%$, $\text{PbO} = 32.6\%$ et $\text{BaO} = 8.9\%$.

Les teneurs en PbO et en BaO permettent de situer la valeur de x, respectivement à 0.68 et 0.73 (figure 1).

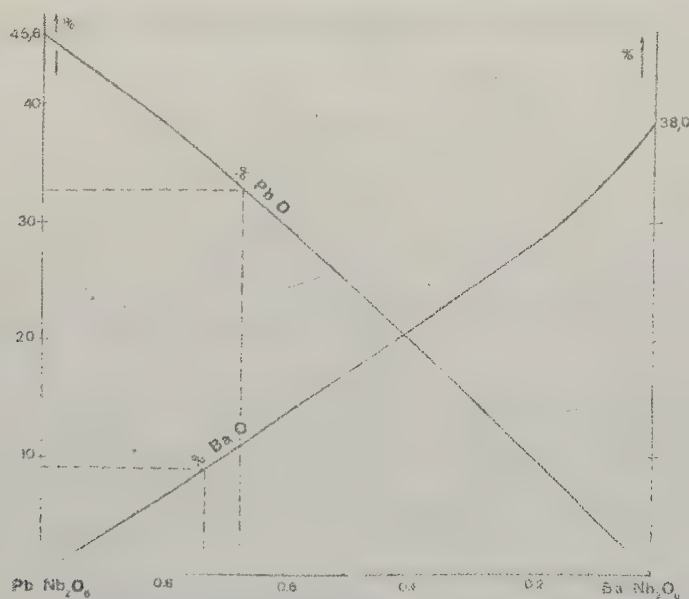


Fig 1 - ANALYSE CHIMIQUE de $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

La très faible variation de % en Nb_2O_5 entre les deux composés limites ne permet pas d'utiliser le résultat de son dosage.

Compte tenu de la précision de l'analyse, la formule des monocristaux s'écrit alors :



3°) Analyse par fluorescence X.

Nous avons voulu comparer les résultats de l'analyse chimique des monocristaux de la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ et de l'analyse par fluorescence X.

L'identification des raies du spectre de fluorescence s'établit sans ambiguïté (28).

Nous avons obtenu les résultats suivants:

Elément à doser	Nature de l'anticathode	Raie exploitée	x	1-x
Pb	W	$L\beta_1$	0.72 ± 0.02	
Ba	Ag	$K\alpha_1$		0.30 ± 0.02

Ce qui confirme bien les résultats de l'analyse chimique.

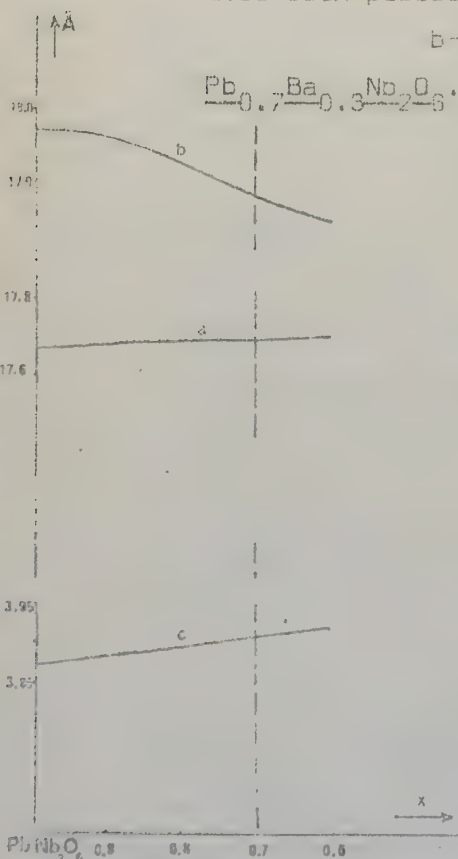
4°) Analyse radiocristallographique.

Elle nous a donné des renseignements de plusieurs ordres, dont certains sont venus attester de la validité des analyses précédentes.

a- Les paramètres de la maille cristalline du métaniobate de plomb rhomboédrique:

$a = 10.501 \text{ \AA}$ et $c = 11.555 \text{ \AA}$ (pour la maille hexagonale) coïncident avec ceux publiés en 1959 (4) pour cette phase.

b- Les mesures des paramètres de la maille orthorhombique de



$$a = 17.69 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$b = 17.91 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$c = 7.790 \pm 0.004 \text{ \AA} (3.895 \times 2)$$

Ils peuvent être comparés aux paramètres déduits des travaux de FRANCOMBE, qui en 1960 (9) a étudié la variation des mailles monocliniques, dans le système $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ par diagrammes de poudre Debye-Scherrer. La figure 2 montre cette évolution, en ramenant les paramètres des mailles monocliniques à ceux des mailles multiples orthorhombiques réelles.

Fig. 2 - Paramètres de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$.
() $x > 0.6$

Là encore, nous retrouvons avec une bonne précision la valeur $x=0.7$ précédemment déterminée.

II-2 Contribution à l'étude des phases, stables à température ordinaire, après chauffage des mélanges: $x\text{PbO}, (1-x)\text{BaCO}_3, \text{Nb}_2\text{O}_5$.

A notre connaissance, aucun travail n'a été publié sur les réactions entre ces composés après chauffage à des températures modérées ($T < 1100^\circ\text{C}$).

Il faut en effet remarquer que les publications portant sur l'étude de ces réactions avaient essentiellement pour objectif la préparation de la phase du type bronze de tungstène (ferroélectrique) qui n'apparaît qu'après traitement à haute température. (La technique des céramistes intéressés à ce problème, a consisté à effectuer un préchauffage vers 700°C , suivi d'une cuisson prolongée entre 1200 et 1300°C).

Notre but a été d'identifier, en utilisant la technique de diffraction des rayons X sur poudre, les différentes phases qui prennent naissance lors de traitements thermiques bien déterminés depuis la température où les réactions deviennent appréciables (550°C) jusqu'à 1300°C . Les préparations et les cuissons des échantillons ont été décrites chapitre II-1. Les résultats du dépouillement des diffractogrammes obtenus sont récapitulés dans le tableau II.

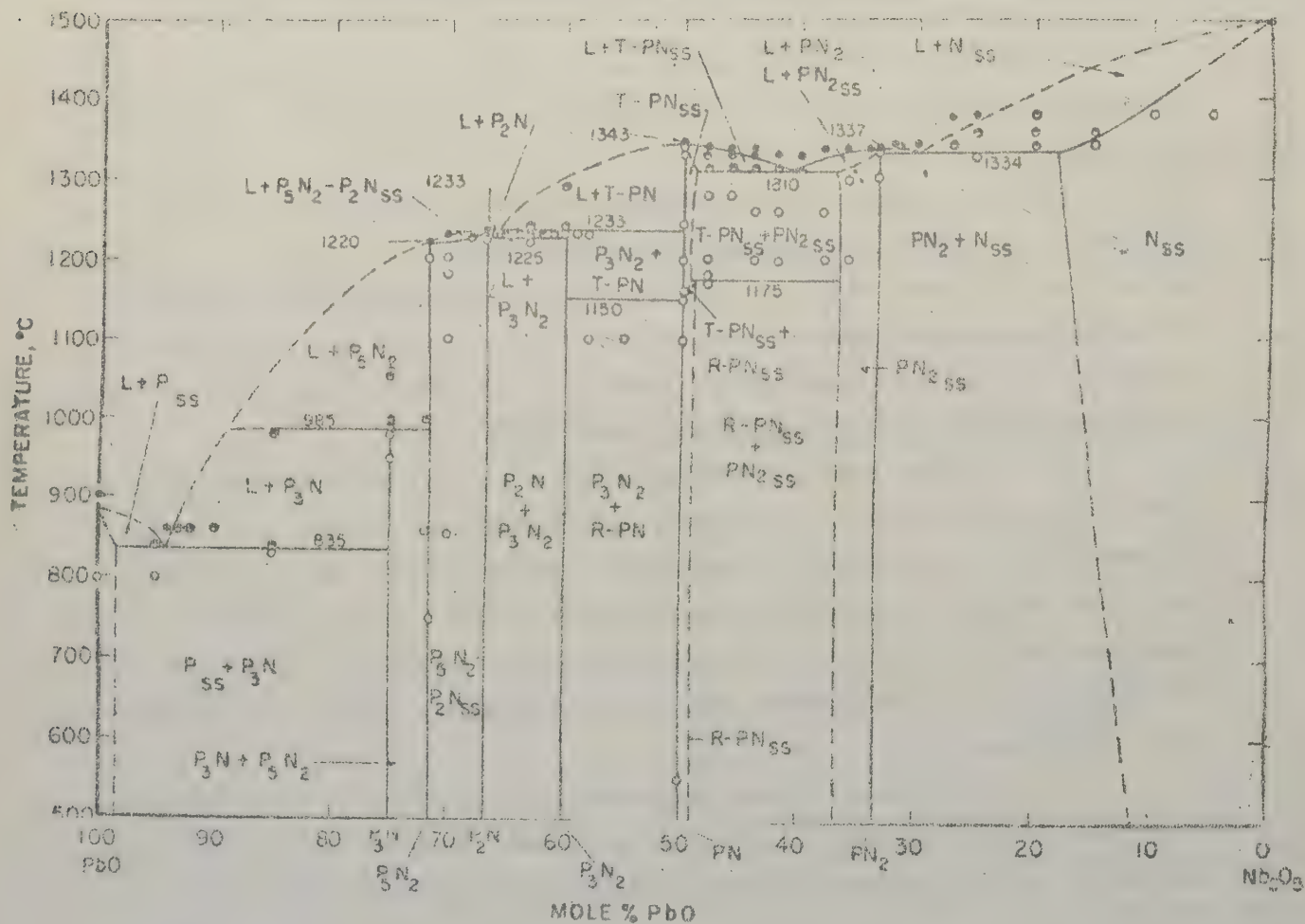
Pour des raisons de clarté nous discuterons successivement, ces résultats, en distinguant d'abord les systèmes binaires limites $\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ et $\text{BaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, puis le système pseudo-binaire $x\text{PbNb}_2\text{O}_6 - (1-x)\text{BaNb}_2\text{O}_6$ (avec $0 < x < 1$).

II-2-1 - Système $\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Rappelons tout d'abord que le diagramme des phases en équilibre, en fonction de la température (figure 3) a été publié par ROTH en 1959 (4).

Résumons les composés définis ayant un domaine de stabilité dans ce diagramme.

Composé	Type de structure et symétrie de la phase cristalline	Fusion
$3\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$	Pyrochlore	non congruente: 985°C
$5\text{PbO}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$	Pyrochlore	congruente: 1220°C
$2\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$	Pyrochlore	congruente: 1225°C
$3\text{PbO}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$	Pyrochlore	non congruente: 1233°C
$\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$	Rhomboédrique $\longleftrightarrow$ orthorhombique	congruente: 1343°C
$\text{PbO}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$	Bronze de tungstène	congruente: 1337°C



P = PbO orthorhombique.

$\text{P}_3\text{N}_2 = 3\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$.

$\text{P}_5\text{N}_2 = 5\text{PbO}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$.

$\text{P}_2\text{N} = 2\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$.

$\text{P}_3\text{N}_2 = 3\text{PbO}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$.

PN = $\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ (T=quadratique,

$\text{PN}_2 = \text{PbO}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$ R=rhomboédrique)

Fig.3- DIAGRAMME DE PHASES DU SYSTEME $\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$. [d'après ROTH (4)].

Remarquons que $PbNb_2O_6$ orthorhombique (du type $CoNb_2O_6$ de van Stènel) ne possède aucun domaine de stabilité dans ce diagramme.

D'après nos résultats (Tableau II) nous voyons que dès la cuisson à $550^\circ C$, une phase dont le spectre Debye-Scherrer se confondait avec celui du composé $3PbO-2Nb_2O_5$ apparaît. Ensuite, et seulement pour un traitement des échantillons vers $800^\circ C$, le composé $PbNb_2O_6$ rhomboédrique commence à se former en quantité appréciable.

La quantité de $PbNb_2O_6$ rhomboédrique devient prépondérante par rapport à celle de $3PbO-2Nb_2O_5$ pour des chauffages de 1200 à $1200^\circ C$. Les échantillons chauffés à $1300^\circ C$ contiennent essentiellement une phase $PbNb_2O_6$ orthorhombique.

Une vérification s'impose pour savoir si la première phase, de type pyrochlore, qui apparaît est bien le composé $3PbO-2Nb_2O_5$, plutôt qu'un composé $PbO-Nb_2O_5$ comme le pensait COOK (29). Afin de lever cette ambiguïté, nous avons préparé trois échantillons contenant les oxydes PbO et Nb_2O_5 dans les rapports $1/1$, $3/2$ et $2/1$. Après un chauffage dans les mêmes conditions que précédemment, nous avons enregistré les diffractogrammes qui ont donné les résultats suivants :

PbO/Nb_2O_5	$3PbO/2Nb_2O_5$	$2PbO/Nb_2O_5$
phase pyrochlore + Nb_2O_5 (faible)	phase pyrochlore	phase pyrochlore + PbO

Nous voyons donc que l'oxyde en excès par rapport à la composition $3PbO/2Nb_2O_5$ ne paraît pas avoir réagi et que nous avons bien affaire au composé $3PbO-2Nb_2O_5$, même lorsque le rapport des oxydes (PbO/Nb_2O_5) en présence est différent de celui qui est requis pour la formation du composé $3PbO-2Nb_2O_5$.

Notons que des résultats comparables ont été cités lors d'études de réactions à l'état solide dans d'autres systèmes tels que : $Ag_2O-Nb_2O_5$ et $Na_2O-Nb_2O_5$ (30), $Ag_2O-Ta_2O_5$ (31), $BaO-TiO_2$ (32), $CaO-HfO_2$ (33), etc...

Pour montrer sa parenté avec la famille pyrochlore idéale $A_2B_2O_7$, nous écrirons le composé $3PbO-2Nb_2O_5$ sous la forme $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$, lacunaire en plomb et en oxygène.

h k l	d_{hkl}	I/I_0
111	6.09	1
220	3.74	2
311	3.18	18
222	3.05	100
400	2.64	30
331	2.422	2
422	2.155	1
333/511	2.031	1
440	1.866	25
531	1.784	1
620	1.670	8
533	1.610	14
622	1.592	12
444	1.524	5
800	1.370	3
662	1.241	5
840	1.165	4

Son diagramme de poudre (tableau III) correspond à une maille cubique de paramètre $a=10.560 \text{ \AA}$, il présente une grande analogie avec le diagramme $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ($a=10.48 \text{ \AA}$ (34)) mais diffère notablement de celui de $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ également pyrochlore. Il serait intéressant de vérifier si ce composé est réellement de structure pyrochlore lacunaire et par conséquent, s'il n'est pas susceptible de former des solutions solides avec $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, ce qui n'apparaît pas sur le diagramme de phase donné par ROTH (figure 3) dans le domaine de composition $(\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_{2.5}\text{O}_{10}-\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7)$.

TABLEAU III - Diagramme de poudre du composé $3\text{PbO}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$

II-2-2 - Système $\text{BaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$

Le diagramme des phases en équilibre, en fonction de la température (figure 4) a été publié par ROTH et WARING en 1961 (35).

Récapitulons les composés définis ayant un domaine de stabilité dans ce diagramme.

Notons que le polymorphisme de BaNb_2O_6 n'est pas encore clairement défini. Il semblerait que seules deux phases orthorhombiques puissent exister. La structure d'une phase orthorhombique (haute température) a été déterminée par GALASSO (37); d'après cet auteur les paramètres de la maille seraient : $a=6.03 \text{ \AA}$ $b=10.461 \text{ \AA}$ $c=3.946 \text{ \AA}$ donc très facilement assimilable à la phase hexagonale-métastable annoncée par ROTH et WARING (35) ($a=12.07 \text{ \AA}$ $c=3.95 \text{ \AA}$). Nous verrons (chapitre IV-4-1 (C)) que les structures de PbNb_2O_6 orthorhombique et de BaNb_2O_6 orthorhombique-haute température sont très proches de l'autre.

D'après les résultats figurés sur le tableau II, nous voyons qu'il y a apparition du composé $5\text{BaO}/2\text{Nb}_2\text{O}_5$ hexagonal ($a=5.794 \text{ \AA}$ $c=11.784 \text{ \AA}$) et le diagramme de poudre est donné par ROTH et WARING (35) pour les échantillons qui ont été chauffés à des températures comprises entre 700° et 1200°C . L'importance relative du spectre de ce composé diminue dans les échantillons soumis à un chauffage de 1100° à 1200° au profit du spectre d'une phase que nous appelons BN mais qui en réalité reste toujours, dans nos conditions, un mélange des deux formes de BaNb_2O_6 considérées comme orthorhombiques par GALASSO (37) ou orthorhombique et hexagonale par ROTH et WARING (35). Ces derniers auteurs signalent également l'association constante des deux formes.

II-2-3 - Système PbNb_2O_6 - BaNb_2O_6 .

Dans les échantillons chauffés à des températures inférieures à 200°C , ne coexistent que les différentes phases apparaissant dans les systèmes binaires limites $\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ et $\text{BaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$. Les diagrammes obtenus sont en général très complexes et résultent de la superposition des spectres mis en évidence dans chacun de ces binaires. Les importances relatives de chacune des phases évoluent toujours progressivement, sans discontinuité brusque, comme le montrent les résultats du tableau II.

Notons toutefois que pour les échantillons chauffés à 800°C , la présence de PbO paraît influencer positivement la formation du composé $5\text{BaO}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$; tout se passe donc, comme si la diffusion de PbO favorisait celle de BaO (moins volatil) à travers Nb_2O_5 (38).

Par contre, certains des échantillons chauffés à 1200°C et ceux chauffés à 1300°C possèdent un diffractogramme caractéristique d'une structure de type bronze de tungstène. Nous nous bornons à une étude qualitative de ces spectres dus aux solutions solides de ce type. En première approximation, nous nous limiterons à indiquer tous ces diagrammes à partir d'une maille quadratique ($a=12.5 \text{ \AA}$ $c=3.95 \text{ \AA}$).

Remarquons que pour les échantillons chauffés à 1200°C, la substitution de 20% de plomb par du baryum ($\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$) a déjà pour effet de favoriser l'existence de la structure type bronze de tungstène; c'est cette influence du baryum qui nous a guidés dans le choix des compositions pour la préparation de monocristaux en vue d'une détermination structurale de la phase bronze de tungstène (chapitre II-1-2 (3°)).

FRANCOMBE a publié un article (9) où il est montré d'une manière quantitative comment variaient les symétries et les paramètres de la maille en fonction de la composition x dans le système $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$. Il résulte de ce travail que la phase bronze de tungstène n'est pas unique, mais se compose réellement d'une phase orthorhombique (pseudo-quadratique) pour $0 < x < 0.4$, d'une phase quadratique pour $0.5 < x < 0.8$; les autres compositions $0.4 < x < 0.5$ et $0.8 < x < 1$ correspondent à des domaines "bi-phasés".

Nos diffractogrammes sont qualitativement en accord avec cette interprétation de FRANCOMBE.

En résumé, nos résultats complètent ceux de FRANCOMBE qui portent uniquement sur les réactions à haute température et aboutissent aux composés de type bronze de tungstène. En ce qui concerne les réactions aux basses températures ($500^\circ < T < 1200^\circ\text{C}$), il est remarquable de constater que les composés qui apparaissent transitoirement, respectivement $3\text{PbO}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$ et $5\text{BaO}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$ dans les binaires $\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ et $\text{BaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ ont leurs domaines de stabilité situés vers des régions plus riches en oxyde le plus réactif: vers PbO (figure 3) dans le premier cas, vers BaO (figure 4) dans le second cas.

Signalons enfin que la facilité avec laquelle se forme ce 1er composé se concrétise dans l'étude du diagramme de phases ternaire $\text{PbO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ (39) où le domaine de stabilité du composé $3\text{PbO}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$ est très étendu.

CHAPITRE III

DETERMINATION des STRUCTURES

III-1 - Structure cristalline de $\text{PbNb}_{2-6}\text{O}_{10}$ rhomboédrique.

Nous nous sommes proposés d'approfondir la caractérisation cristallographique de cette phase et d'en établir la structure au moyen de la diffraction des Rayons X par des monocristaux.

Les cristaux obtenus (chapitre II, 1, 3 (3°)) se présentent le plus souvent sous forme de petits parallépipèdes jaunâtres avec un plan de clivage dominant que des diagrammes de Laue par réflexion ont permis d'identifier comme étant (001).

III-1-1 - Caractérisation de la maille.

Les clichés de cristal oscillant et de Weissenberg enregistrés par rotation autour de $\vec{a}$, puis de $\vec{c}$, caractérisent la présence d'un axe d'ordre 3 et permettent d'accéder aux paramètres de la maille.

Nous rassemblons ci-dessous les valeurs antérieurement publiées par comparaison avec nos résultats, pour la maille hexagonale (a,c) et pour la maille rhomboédrique (l, α) correspondante, (avec $l = a/3 \cdot (\sqrt{3} + (c/a)^2)$ et $a = 2l \sin \alpha/2$).

	Francombe 1956 (3)		Cook 1958 (29)	Roth 1959 (4)	Nos résultats
Maille hexagonale (Å)	a= 6.04 c=15.394	a=12.093 c=15.394	a= 10.473 c=11.549	a=10.501 c=11.562	a=10.501 ±0.005 Å c=11.555 ±0.006 Å
Maille rhomboédrique (Å et degré)	l= 6.206 $\alpha=58^{\circ}18'$	l= 8.662 $\alpha=88^{\circ}32'$	l= 7.168 $\alpha=93^{\circ}52'$	l= 7.184 $\alpha=93^{\circ}55'$	l= 7.182 Å $\alpha=93^{\circ}57'$

Les valeurs des paramètres ont été vérifiées et précisées grâce aux diagrammes de Debye-Scherrer (tableau IV).

hkl (hexagonal)	PbNb_2O_6		PbTa_2O_6	
	d_{hkl}	I/I _o	d_{hkl}	I/I _o
101	7.146	4	7.117	2
110	5.250	16	5.275	2
012	4.877	5	4.821	1
021	4.231	5	4.238	4
003			3.784	5
113	3.106	80	3.075	100
030	3.031	100	3.045	100
122	2.954	2	2.950	1
104	2.753	1	2.710	1
220	2.625	6	2.637	1
033	2.382	2	2.372	3
401	2.231	3	2.239	2
223	2.169	27	2.164	24
042	2.116	1	2.119	2
321	2.053	2	2.061	2
140	1.984	2		
006/125/134	1.926	8	1.892	9
116	1.808	4	1.781	1
051	1.797	1	1.804	1
143/330	1.754	35	1.764	35
422	1.647	1	1.652	1
036	1.625	18	1.607	21
333			1.595	3
226	1.553	3	1.537	1
060	1.516	9	1.523	9
431	1.483	1	1.489	1
342	1.447	1	1.452	1
146	1.382	4		
253	1.362	10	1.365	8
407	1.336	1	1.322	1
336	1.295	7	1.288	8
621			1.259	1
128	1.253	1	1.238	1
119	1.247	3	1.227	3
443	1.242	4	1.245	2
170	1.204	1		
066	1.191	3	1.186	5
247	1.190	2	1.182	2
354	1.185	1	1.186	5
229	1.153	2	1.138	1
173	1.150	7	1.153	1
360	1.146	3	1.151	7
452	1.141	2		
508/081	1.131	1	1.136	5
802	1.116	1	1.120	1
446	1.085	2		
149	1.078	7	1.066	1
811			1.065	3

TABLEAU IV

Les réflexions des strates $h\ k\ 3n$ sont nettement plus intenses que celles des autres strates; elles admettent un miroir plan perpendiculaire à c^* . Les diagrammes de Weissenberg des strates $l=3n$ font apparaître une symétrie sénaire autour de a^* .

On en déduit l'existence d'une pseudo-maille hexagonale de paramètre $c/3$.

III-1-2 - Groupe spatial.

La loi d'extinction systématique observée pour les réflexions telles que : $-h+k+l \neq 3n$, caractérise une maille rhomboédrique simple rapportée à des axes hexagonaux.

Compte tenu de la présence dans le réseau réciproque de miroirs vrais passant par l'axe ternaire, et d'axes binaires perpendiculaires à ces miroirs, les groupes spatiaux possibles restent : $R\ 32$, $R\ 3m$ et $R\ \bar{3}m$. Parmi ces trois groupes un choix est lié à la présence d'un centre de symétrie. Dans ce but, nous avons tenté l'emploi de différents critères se rapportant à la centrosymétrie cristalline.

Les tests de pyroélectricité de Martin (40) et de Robertson (41) paraissent positifs.

Deux tests différents de piézoélectricité ont été réalisés :

a - Un monocristal taillé perpendiculairement à l'axe polaire (d'ordre 3) a été soumis à une contrainte suivant cet axe : la détection du courant sur un picoampèremètre n'a pu clairement distinguer la fraction du courant piézoélectrique (i_p) par rapport au courant dû à l'électrostriction (i_e) puisque :

$$\begin{array}{l} i_e + i_p = 14\text{pA.} \\ i_e - i_p = -9\text{pA.} \end{array} \quad \text{d'où} \quad \left\{ \begin{array}{l} i_e = 2,5\text{pA.} \\ i_p = 11,5\text{pA.} \end{array} \right.$$

L'étalonnage de l'appareil avec un cristal de quartz avait fourni : $i_e = 8\text{pA.}$ $i_p = 32\text{pA.}$

Cette incertitude résulte vraisemblablement des faibles dimensions du cristal (faces (001) d'environ 10mm^2).

2 - Un monocristal à faces argentées, relié à un générateur H.T. à fréquence variable, placé dans un circuit de forte impédance (42) n'a pu permettre la mise en résonance de la différence de potentiel du générateur avec celle du cristal, sans doute pour la même raison que celle évoquée dans le premier test.

Nous avons appliqué successivement les méthodes statistiques de WILSON (43) puis de HOWELL, PHILLIPS et ROGERS (44); leurs principes suffisamment connus ne seront pas exposés ici, toutefois, ayant mis au point leur programmation pour un calcul sur ordinateur IBM 1130, nous en présentons les textes en appendice.

Nous avons corrigé les calculs de manière à éliminer la pseudo-symétrie résultant de la répartition des atomes lourds en positions spéciales. A cet effet, nous avons réduit les intensités des strates (h k 3n) très fortes pour les ramener à l'échelle des intensités des strates contigües (h k 3n±1). Cette méthode est justifiée par le fait que la contribution des atomes de plomb à la diffraction sur les strates (h k 3n±1) est pratiquement nulle, et que la figure de diffraction d'une structure partielle (sans plomb) ne peut posséder un degré de symétrie supérieur.

La méthode de Wilson prévoit pour le rapport ρ entre le carré de la moyenne des facteurs de structure et la moyenne des intensités les valeurs

0.637 et 0.785 respectivement pour les structures centrées et non centrées.

Expérimentalement, nous trouvons pour les 540 réflexions connues :

$$\rho = \frac{\langle \sum |F|^2 \rangle}{n \langle I \rangle} = 0.789$$

Les résultats de la méthode de HOWELL, PHILLIPS et ROGERS (figure 5) nous conduisent également à classer la structure de PbNb_2O_6 rhomboédrique dans un groupe non centré R 3 2 ou R 3m.



Fig. 5 - PbNb_2O_6 rhomb. MÉTHODE de HOWELLS, PHILLIPS et ROGERS.

Nombre de réflexions $N(z)$ dont l'intensité est $\leq$ à l'intensité moyenne locale (z)

III-1-3 - Contenu de la maille - Densité.

La densité mesurée par FRANCOMBE et LEWIS (5) puis par nous-mêmes, en utilisant la méthode pycnométrique dans l'eau ($d=5.5$) conduit à un nombre de groupements formulaires par maille : $Z=7.47$. Ce résultat ne peut satisfaire les exigences des groupes spatiaux $R\ 3\ 2$ et $R\ 3m$ pour lesquels les multiplicités permises sont 3, 6, 9, 12...

De nouvelles mesures ont été faites, avec un pycnomètre de précision (de 5ml de volume), en immergeant les cristaux dans divers liquides sélectionnés pour leur faible viscosité alliée, pour certains, à une densité aussi élevée que possible: bromoforme, benzène, tétrachlorure de carbone, etc...

Pour un liquide donné les mesures sont reproductibles à environ 1% près, mais donnent des résultats assez différents en passant d'un liquide à un autre. Il semble donc que la source d'erreur prépondérante provienne du pouvoir mouillant plus ou moins élevé du liquide sur les cristaux. La densité idéale ne pouvant être atteinte que dans la mesure où le liquide mouille parfaitement les cristaux, il est logique d'adopter la valeur expérimentale maximum; soit $d_{exp}=6.6$ encore entachée d'une erreur systématique par défaut par rapport à la densité calculée $d_{cal}=6.65$ avec $Z=9$ groupements formulaires $PbNb_2O_6$ pour la maille hexagonale.

III-1-4 - Analogies avec le métatantalate de plomb rhomboédrique.

Etant donné les nombreuses analogies existant entre le métaniobate et le métatantalate de plomb, nous avons voulu vérifier si nos précédents résultats quant à la caractérisation de la maille de la phase rhomboédrique conduisaient à de nouvelles précisions sur le contenu de la maille de $PbTa_2O_6$ rhomboédrique.

Rappelons que le métatantalate de plomb se présente sous une forme basse température, rhomboédrique, stable au-dessous de $1100^\circ C$. La préparation de cette phase se fait à partir d'un mélange équimoléculaire de pentoxyde de tantale et de carbonate de plomb en présence d'un excès d'anhydride borique par chauffage à l'air, en creuset de platine, à $950^\circ C$ pendant 12 heures. Le fondant, (B_2O_3) permet d'obtenir une réaction complète à une température suffisamment basse avec formation de la phase recherchée.

le coefficient d'absorption linéaire, la taille optimale des cristaux à sélectionner est de l'ordre de $2/\mu$ soit dans notre cas 2.10^{-3} cm avec $\mu=1037\text{cm}^{-1}$ pour $\lambda(\text{Cu}_{K\alpha})$.

Comme nous avons utilisé des monocristaux de quelques dixièmes de mm, l'absorption était importante. Ces effets ont été corrigés sur les quatre premières strates par la méthode approximative de MAC GILLAVRY et VOS (46) qui consiste à calculer le facteur de surestimation en se basant sur les perturbations du fond continu.

Il a été tenu compte des dédoublements $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ pour les diffractions aux grands angles. Les corrections expérimentales relatives à l'affaiblissement du faisceau X par polarisation et effet LORENTZ ont été faites simultanément en effectuant le produit de l'intensité mesurée au microdensitomètre par :

$$LP^{-1} = \frac{2\cos \mu_n \cdot \sin T}{1+\cos^2 2\theta}$$

avec μ_n = angle d'équi-inclinaison de la strate n

T = projection sur le plan équatorial de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté suivant l'angle de BRAGG 2θ

LP^{-1} a été calculé sur ordinateur BULL G.A.E.T.. Les facteurs de diffusion atomique ont été extrapolés à partir des valeurs données dans les Tables Internationales (47) en admettant comme une approximation valable que les atomes sont proches de leur état ionique Pb^{+2} , Nb^{+5} et O^{2-} .

La méthode statistique de WILSON (48) pour une mise à l'échelle absolue des intensités n'était pas utilisable, le nombre de réflexions symétriquement indépendantes étant trop restreint dans des domaines de $\sin\theta$ convenables (figure 7).

Une mise à l'échelle commune des différents strates a été effectuée en enregistrant selon la technique du cristal oscillant sur un même film et sous même incidence des réflexions appartenant à une strate déterminée et à la strate h k 0 (figure 7).

Après correction de LORENTZ-polarisation, la mesure des intensités de ces réflexions a permis de rapporter toutes les intensités à l'échelle de la strate h k 0.

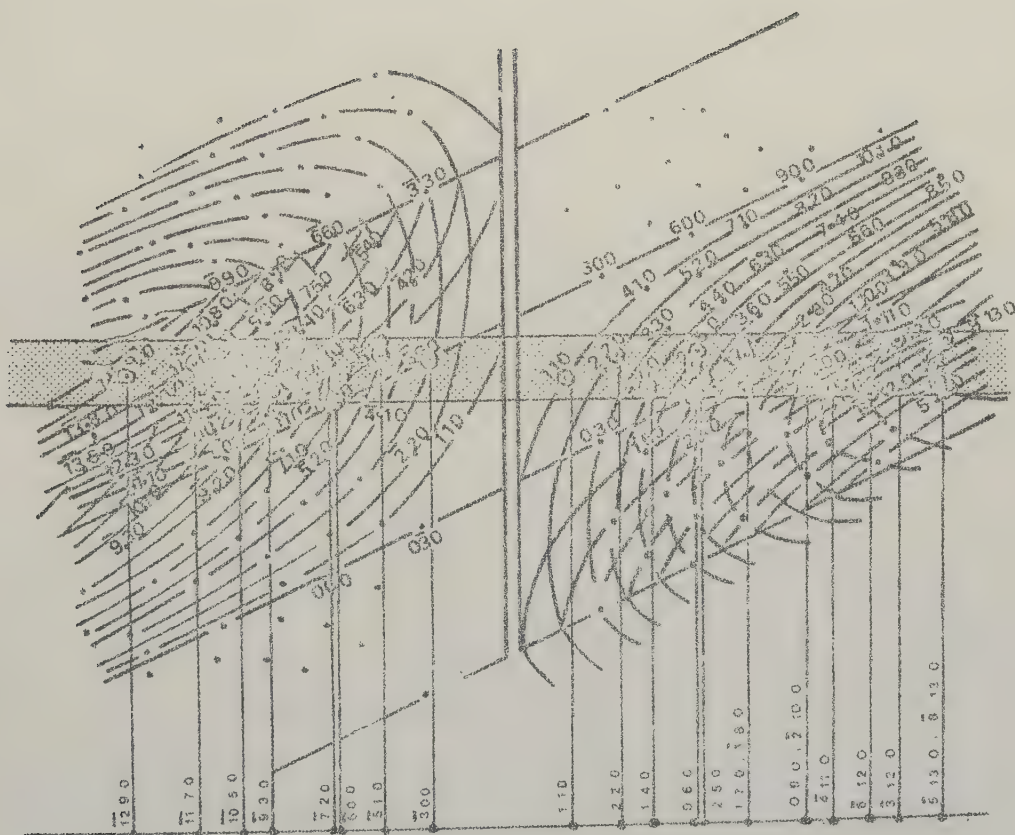


FIG.7 - DIAGRAMMES de WEISSENBERG et de
CRISTAL TOURNANT (sous même incidence) .

III-1-6 - Localisation des atomes de plomb et de niobium.

Les dimensions de la maille hexagonale ont conduit à admettre l'hypothèse d'une structure en trois couches suivant $\vec{c}$. En effet, la dimension de $c/3=3.85 \text{ \AA}$ correspond à la hauteur d'un octaèdre d'oxygènes centré sur un atome de niobium. L'organisation de ces octaèdres, reliés par leurs sommets suivant l'axe $\vec{c}$, se retrouve dans de nombreux composés du type perovskite: CaTiO_3 , PbZrO_3 , etc... Le diagramme de Debye-Scherrer était caractéristique de cette parenté.

De cette hypothèse sur la disposition des octaèdres d'oxygènes dans la structure, il résulte que les atomes de plomb ne peuvent trouver place que dans les cavités existant entre les octaèdres, sensiblement dans les plus larges sections de celles-ci. D'où une répartition d'atomes de plomb, parallèles au plan $(\vec{a}, \vec{b})$ s'intercalant entre trois couches d'atomes de niobium; ceci s'accorde bien avec la mise en évidence de la pseudo-maille $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}/3)$ sur les diagrammes de cristal tournant.

Si nous prenons comme origine de la maille sur l'axe $\vec{z}$, un atome de plomb, les autres atomes de plomb devraient se situer sensiblement dans les plans $z=0$, $z=1/3$ et $z=2/3$ de la maille réelle; les atomes de niobium se trouvent alors au voisinage des plans $z=1/6$, $z=1/2$ et $z=5/6$.

III-1-6 - A - Obtention des sections de Patterson.

Pour mettre en évidence cet arrangement hypothétique des atomes lourds, les trois sections de Patterson $P(u \ v \ w_0)$ ont été calculées pour $w_0=0$, $w_0=1/6$ et $w_0=1/3$. Nous avons alors :

$$P(u \ v \ w_0) = \sum_h \sum_k A_{hk} \cos(hu+kv) - \sum_h \sum_k B_{hk} \sin(hu+kv) \quad (a)$$

$$\text{avec } A_{hk} = \sum_{l=1}^{+\infty} F_{hkl}^2 \cdot \cos 2\pi l w_0 \quad (b)$$

$$B_{hk} = \sum_{l=1}^{+\infty} F_{hkl}^2 \cdot \sin 2\pi l w_0 \quad (c)$$

Les sommations simples (b) et (c) sont calculables sur machine électromécanique. Il est alors possible de calculer la série de FOURIER (a) au photosommateur harmonique de VON ELLER (49).

1°) Section P(u v 0) - (Figure 8).

Elle est destinée à faire apparaître les pics de Patterson correspondant aux vecteurs entre atomes situés à la même cote, c'est-à-dire aux vecteurs $\overrightarrow{\text{Pb-Pb}}$ et $\overrightarrow{\text{Nb-Nb}}$; c'est la section de HARKER des groupes de symétrie possédant un axe ternaire vrai.

2°) Section P(u v 1/6) - (Figure 9).

De manière à faire apparaître les pics de Patterson correspondant aux vecteurs interatomiques de composante $1/6$ suivant $\vec{c}$, c'est-à-dire aux vecteurs $\overleftrightarrow{\text{Pb-Nb}}$.

3°) Section P(u v 1/3) - (Figure 10).

Pour faire apparaître les pics de Patterson correspondant aux vecteurs interatomiques de composante $1/3$ suivant $\vec{c}$, c'est-à-dire aux autres vecteurs $\overrightarrow{\text{Pb-Pb}}$ et $\overrightarrow{\text{Nb-Nb}}$ entre atomes de même nature, appartenant à deux couches contigües d'octaèdres.

III-1-6- B - Interprétation des sections de PATTERSON.

Nous croyons devoir exposer avec assez de détails l'interprétation de ces sections de PATTERSON puisqu'elle aboutit aux trois résultats essentiels suivants dans la détermination de la structure :

- Vérification du nombre de groupements formulaires contenus dans la maille.
- Appartenance de la structure au groupe spatial R 3m.
- Répartition des atomes lourds (Pb et Nb) de la structure.

A cet effet, nous distinguerons successivement les quatre possibilités logiquement envisageables:

a- Groupe spatial R 32.

a1 - Avec 6 groupements PbNb_2O_6 par maille.

a2 - Avec 9 groupements PbNb_2O_6 par maille.

b- Groupe spatial R 3m.

b1 - Avec 6 groupements PbNb_2O_6 par maille.

b2 - Avec 9 groupements PbNb_2O_6 par maille.

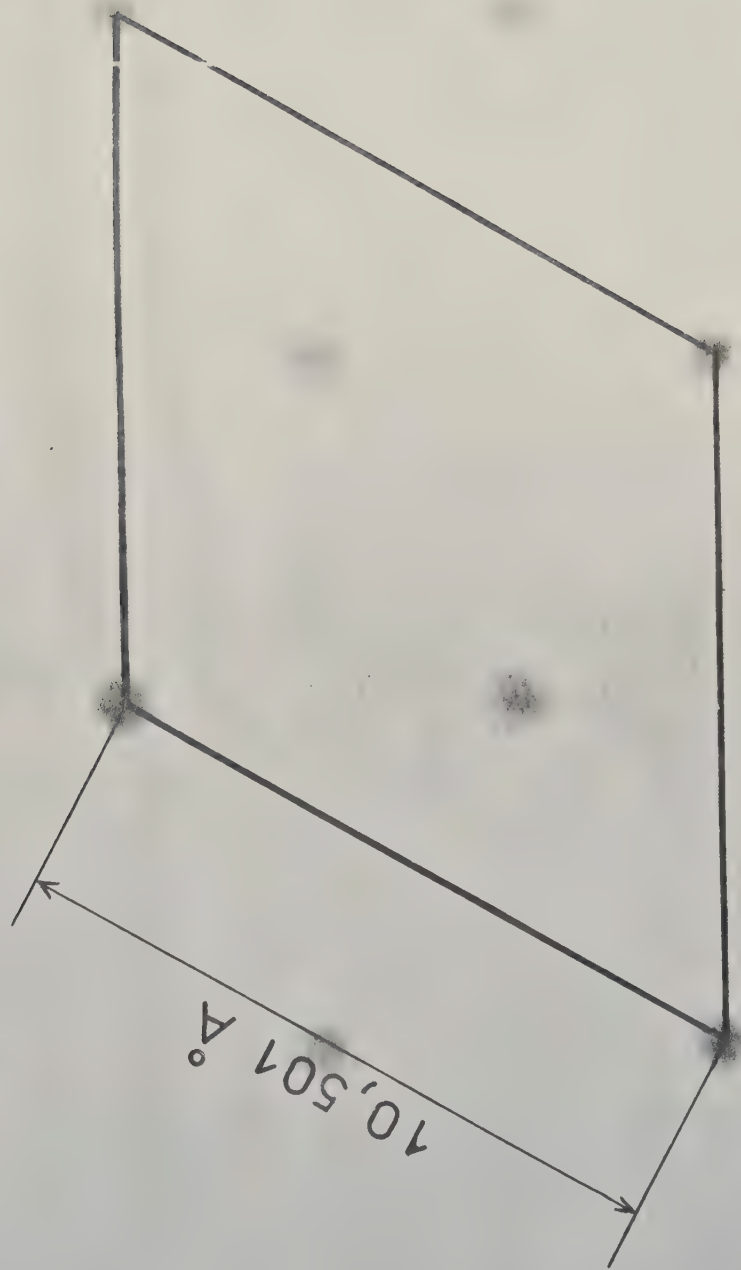


Fig. 8 - PbNb_2O_6 rhomboédrique ; section de Patterson $P(uv0)$

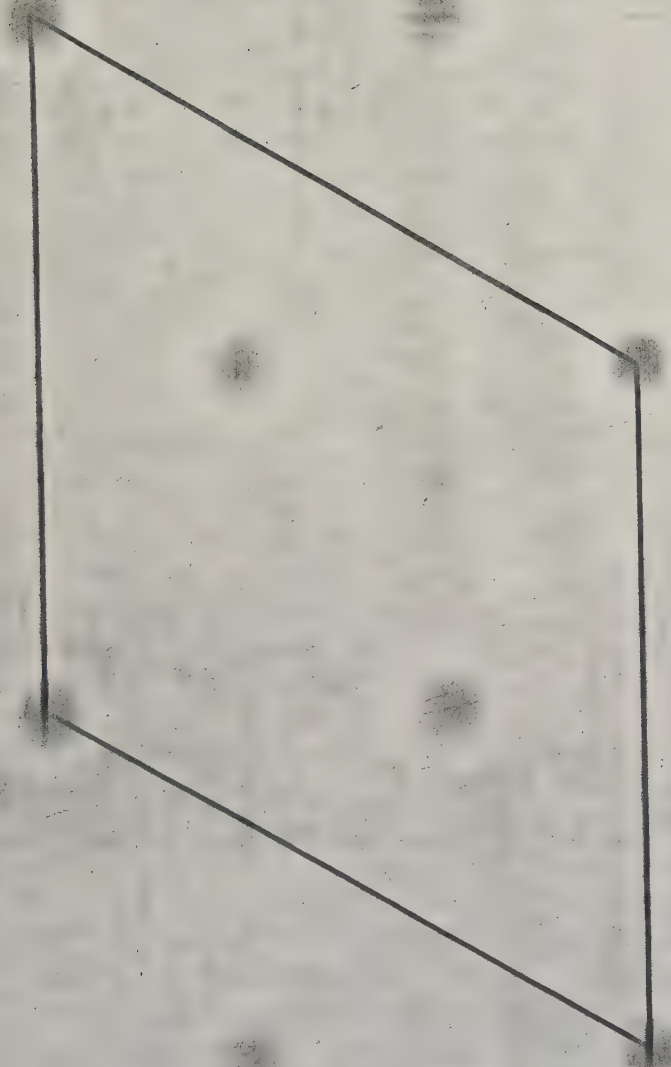


Fig. 10 - PbNb_2O_6 rhomboédrique ; section de Patterson $P(uv\frac{1}{3})$.

= - Groupe R 3 2

Les positions permises par ce groupe pour les atomes de la maille sont les suivantes (47):

Multiplicité	Notation de WYCKOFF	Coordonnées des positions
18	f	$x y z ; \bar{y} x-y z ; y-x \bar{x} z$ $x y \bar{z} ; \bar{x} y-x \bar{z} ; x-y \bar{y} \bar{z}$
9	e	$x o \frac{1}{2} ; o' x \frac{1}{2} ; \bar{x} \bar{x} \frac{1}{2}$
9	d	$x o o ; o x o ; \bar{x} \bar{x} o$
6	c	$o o z ; o o \bar{z}$
3	b	$o o \frac{1}{2} ;$
3	a	$o o o ;$

Pour chacune de ces positions, il en existe deux autres qui s'en réduisent par les vecteurs de translation $(1/3 \ 2/3 \ 2/3)$ et $(2/3 \ 1/3 \ 1/3)$.

a1- Les différentes combinaisons qui apparaissent avec 6 groupements par maille sont :

$$\begin{array}{lcl}
 6Pb & \left\{ \begin{array}{l} (3a)+(3b) \\ (6c) \end{array} \right. & 12 Nb \left\{ \begin{array}{l} 3a+3b+6c \\ 6c1+6c2 \\ 3a+9d \\ 3a+9e \\ 3b+9d \\ 3b+9e \end{array} \right.
 \end{array}$$

Les positions $(3a)+(3b)$; $(3a)+(3b)+(6c)$; $(6c1)+(6c2)$; $(3a)+(9e)$ ainsi que $(3b)+(9d)$ feraient intervenir plus de 3 couches d'atomes de même espèce dans la maille. Nous les excluons. Il reste donc à envisager les combinaisons :

$$6Pb \text{ en } (6c) \text{ et } 12Nb \text{ en } \left\{ \begin{array}{l} 3a+9d \\ 3b+9e \end{array} \right.$$

Il est possible de répartir les 6 atomes de plomb en 3 couches perpendiculaires à $\vec{c}$, grâce aux positions (6c) en prenant $z=1/3$; d'où les coordonnées :

0	0	1/3		0	0	2/3		1/3	2/3	0
1/3	2/3	1/3		2/3	1/3	2/3		2/3	1/3	0

qui vérifient bien les sections de Patterson expérimentales $P(u \ v \ 0)$ et $P(u \ v \ 1/3)$, (figures 8 et 10).

Mais ce choix dans la répartition du plomb nous fait exclure les positions (3a)+(9d) pour le niobium qui nous fixeraient le plomb et le niobium dans les mêmes plans $z=(0), (1/3), (2/3)$.

Restent à étudier les 12 positions de Nb((3b)+(9e))

0	0	1/2		1/3	2/3	1/6		2/3	1/3	5/6
x	0	1/2		x+1/3	2/3	1/6		x+2/3	1/3	5/6
0	x	1/2		1/3	x+2/3	1/6		2/3	x+1/3	5/6
$\bar{x}$	$\bar{x}$	1/2		$\bar{x}+1/3$	$\bar{x}+2/3$	1/6		$\bar{x}+2/3$	$\bar{x}+1/3$	5/6

Pour conserver les 12 positions il faut $x \neq 0$.

Pour $x=1/3$ ou $x=2/3$, il faudrait admettre que pour certaines positions il y aurait superposition des trois atomes Pb-Nb-Pb sur trois couches adjacentes à $c/6=1.9 \text{ \AA}$ l'une de l'autre. Ceci n'est pas compatible avec l'entourage octaédrique des atomes de niobium tel que nous l'avons défini.

Remarquons toutefois, que dans ce cas, les vecteurs interatomiques Pb-Nb pourraient vérifier la section de Patterson 1/6.

a2 - Avec 9 groupements par maille, les combinaisons possibles sont les suivantes :

$$\begin{array}{lcl}
 9\text{Pb} & \left\{ \begin{array}{l} (3a)+(6c) \\ (3b)+(6c) \\ (9d) \\ (9e) \end{array} \right. & 18\text{Nb} \left\{ \begin{array}{l} (9d)+(9e) \\ 6(c1)+6(c2)+6(c3) \\ (18f) \end{array} \right.
 \end{array}$$

Ici encore, nous éliminerons les combinaisons faisant intervenir plus de trois couches de plomb ou de niobium, c'est-à-dire : pour le niobium ((9d)+(9e)) et (6c1)+(6c2)+(6c3); celui-ci se placerait donc nécessairement en position générale (18f).

En ce qui concerne la répartition des 9Pb, les positions (9d) et (9e) ont des projections identiques sur $(\vec{a}, \vec{b})$ mais se trouvent à des cotes différentes :

0, 1/3, 2/3 pour 9d

1/6, 1/2, 5/6 pour 9e

Leurs coordonnées dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$ sont :

$x=0$	$x+1/3$	$x+2/3$
0	1/3	2/3
$\bar{x}$	$\bar{x}+1/3$	$\bar{x}+2/3$

d'où les composantes des vecteurs interatomiques

u	v
$\bar{x}$	x
$2\bar{x}$	$\bar{x}$
$\bar{x}$	$2x$

qui vérifient bien les sections expérimentales de Patterson, $P(u \ v \ 0)$ et $P(u \ v \ 1/3)$ (figures 8 et 10) lorsque $x=1/3$ ou $2/3$.

Quant aux positions (3a)+(6c) avec $z=1/3$

(ou (3b)+(6c) à une translation $c/2$ près).

0	0	0	0	0	1/3	0	0	2/3
1/3	2/3	2/3	1/3	2/3	0	1/3	2/3	1/3
2/3	1/3	1/3	2/3	1/3	2/3	2/3	1/3	0

redonnent bien une section de Patterson théorique (figure 11) compatible avec la section expérimentale $P(u \ v \ 0)$ (figure 8).



Figure 11 - Section de Patterson théorique $Pc-Pb$.

Les quatre possibilités restent donc valables pour répartir les 9 atomes de plomb, mais il reste la condition de pouvoir leur associer les 18 positions (f) du même groupe pour le niobium. Nous considérons alors les combinaisons suivantes :

$$\alpha \begin{cases} (\alpha 1) - [Pb(9d)] + [Nb(18f)], \text{ avec } z=1/6 \text{ ou } 5/6 \\ (\alpha 2) - [Pb(9e)] + [Nb(18f)], \text{ avec } z=1/3 \text{ ou } 2/3 \end{cases}$$

$$\beta \begin{cases} (\beta 1) - [Pb(3a+6c) \text{ avec } z=1/3] + [Nb(18f) \text{ avec } z=1/6] \\ (\beta 2) - [Pb(3b+6c) \text{ avec } z=1/6] + [Nb(18f) \text{ avec } z=1/3] \end{cases}$$

Il est inutile d'étudier séparément les combinaisons $(\alpha 1)$ et $(\alpha 2)$ d'une part, $(\beta 1)$ et $(\beta 2)$ d'autre part, celles-ci se déduisant l'une de l'autre par la translation $\vec{c}/2$.

$\alpha)$ $Pb(9d)+Nb(18f)$: Nous allons regarder si la section de Patterson théorique $w=1/6$ coïncide avec celle obtenue expérimentalement.

Pb	0
Nb	5/6
Pb	2/3
Nb	1/2
Pb	1/3
Nb	1/6
Pb	0

Le schéma ci-contre, montre que les vecteurs interatomiques de ces composantes $1/6$ suivant $\vec{c}$ que nous devons considérer pour l'interprétation de la section de Patterson sont les vecteurs $Pb-Nb$ correspondant aux atomes suivants:

- 1°) 3 atomes Pb de cote zéro avec:
- 6 atomes Nb de cote $1/6$: soit $Pb(0), Nb(1/6)$
 - 6 atomes Nb de cote $-1/6$: soit $Nb(-1/6), Pb(0)$

2°) 3 atomes Pb de cote 1/3 avec :

6 atomes Nb de cote 1/6: soit $\overrightarrow{\text{Nb}(1/6), \text{Pb}(1/3)}$

6 atomes Nb de cote 1/2: soit $\overrightarrow{\text{Pb}(1/3), \text{Nb}(1/2)}$

3°) 3 atomes Pb de cote 2/3 avec:

6 atomes Nb de cote 1/2: soit $\overrightarrow{\text{Nb}(1/2), \text{Pb}(2/3)}$

6 atomes Nb de cote 5/6: soit $\overrightarrow{\text{Pb}(2/3), \text{Nb}(5/6)}$

En prenant $z=1/6$, les coordonnées des atomes Nb(18f) se répartissent ainsi :

cote 1/6			cote 1/2		
x	y	1/6	x+1/3	y+2/3	1/2
$\bar{y}$	x-y	1/6	$\bar{y}+2/3$	x-y+1/3	1/2
y-x	$\bar{x}$	1/6	y-x+2/3	$\bar{x}+1/3$	1/2
x+2/3	y+1/3	1/6	x+2/3	y+1/3	1/2
$\bar{x}+2/3$	y-x+1/3	1/6	$\bar{x}+1/3$	y-x+2/3	1/2
x-y+2/3	$\bar{y}+1/3$	1/6	x-y+1/3	$\bar{y}+2/3$	1/2

cote 5/6		
x	y	5/6
$\bar{x}$	y-x	5/6
x-y	$\bar{y}$	5/6
x+1/3	y+2/3	5/6
$\bar{y}+1/3$	x-y+2/3	5/6
y-x+1/3	$\bar{x}+2/3$	5/6

Quant aux atomes de plomb nous avons vu que leurs positions (9d) étaient :

cote 0			cote 1/3			cote 2/3		
1/3	0	0	1/3	0	1/3	1/3	0	2/3
0	1/3	0	0	1/3	1/3	0	1/3	2/3
2/3	2/3	0	2/3	2/3	1/3	2/3	2/3	2/3

Le dénombrement (μ) des vecteurs interatomiques Pb-Nb que nous devons mettre en évidence est donné par :

$$\mu = \frac{N(N-1) - n(n-1) - v(v-1)}{2}$$

si N=nombre total d'atomes (N=27)

n=nombre d'atomes de plomb (n=9)

v=nombre d'atomes de niobium (v=18)

} u=108

Certains de ces vecteurs possèdent des composantes identiques de sorte qu'ils se réduisent à l'ensemble $\vec{A}$ des 30 vecteurs différents (de composante $w_0=1/6$ selon $\vec{c}$) suivants :

u	v	u	v	u	v
$x-1/3$	y	$x-y+1/3$	$\bar{y}+1/3$	$x-y+2/3$	$\bar{y}$
$x+1/3$	$y+1/3$	x	$y-1/3$	$\bar{y}-2/3$	$x-y-2/3$
$\bar{y}-1/3$	$x-y$	$\bar{y}$	$x-y-1/3$	$\bar{x}$	$y-x-1/3$
$\bar{x}+1/3$	$y-x+1/3$	$\bar{x}+2/3$	$y-x$	$y-x-2/3$	$\bar{x}-2/3$
$y-x-1/3$	$\bar{x}$	$y-x$	$\bar{x}-1/3$	$x-y$	$\bar{y}-1/3$
$\bar{x}+1/3$	$\bar{y}$	$x-y$	$x-2/3$	$x-y-1/3$	$x-1/3$
$x+1/3$	$\bar{y}+x$	x	$x-y+1/3$	$x+2/3$	$x-y+2/3$
$\bar{x}+y+1/3$	y	$y-x$	$y+1/3$	$y-x+2/3$	$y+2/3$
$\bar{x}$	$\bar{y}-2/3$	$\bar{x}-1/3$	$\bar{y}-1/3$	$y+1/3$	$y-x$
y	$y-x-2/3$	$y-1/3$	$y-x-1/3$	$x-y+1/3$	x

Ensemble $\vec{A}$ des vecteurs interatomiques Pb Nb.

Cet ensemble $\vec{A}$ permet d'atteindre les sections théoriques de Patterson 1/6. La section $P(u\ v\ 1/6)$ obtenue expérimentalement (figure 9) limite les valeurs possibles à donner aux coordonnées des pics de Patterson, à savoir :

$$u = v = 1/3$$

$$u = v = 2/3$$

$$u = 0 \text{ et } v = 1/3$$

$$u = 0 \text{ et } v = 2/3$$

$$u = 1/3 \text{ et } v = 0$$

$$u = 2/3 \text{ et } v = 0$$

Ces valeurs de composantes de vecteurs interatomiques, déduites de la section expérimentale, imposent un nombre limité de couple de valeurs x, y possibles dans les 30 vecteurs $\vec{A}$.

Soient $x = y = 1/3$; $x = 2/3$ et $y = 0$;

$x = 0$ et $y = 2/3$; $x = 1/3$ et $y = 2/3$;

$x = 2/3$ et $y = 1/3$

Lorsque ces valeurs de x et de y sont reportées dans l'ensemble [1], les coordonnées des pics de Patterson expérimentaux de la section $P(u \ v \ 1/6)$ sont bien vérifiées. Toutefois, si elles sont reportées dans les coordonnées atomiques des positions (18f) elles ne fournissent pour le niobium que des positions de multiplicité 2 ou 3 pour chacune des 3 couches, au lieu des 6 demandées pour la répartition des 18 atomes (6x3).

Cette combinaison [α] est donc à éliminer.

6 Pb(3a+6c) + Nb(18f). Ici encore, nous sommes amenés à contrôler si cette combinaison est compatible avec la section de Patterson expérimentale $P(u \ v \ 1/6)$.

Les vecteurs interatomiques seront alors déterminés par les positions atomiques suivantes :

Pour Pb :	0	0	0	0	0	1/3	0	0	2/3
	1/3	2/3	0	1/3	2/3	1/3	1/3	2/3	2/3
	2/3	1/3	0	2/3	1/3	1/3	2/3	1/3	2/3

Pour Nb :

x	y	1/6	$x+1/3$	$y+2/3$	1/2
$x+2/3$	$y+1/3$	1/6	$x+2/3$	$y+1/3$	1/2
$\bar{y}$	$x-y$	1/6	$\bar{x}+1/3$	$y-x+2/3$	1/2
$\bar{x}+2/3$	$y-x+1/3$	1/6	$\bar{y}+2/3$	$x-y+1/3$	1/2
$y-x$	$\bar{x}$	1/6	$x-y+1/3$	$\bar{y}+2/3$	1/2
$x-y+2/3$	$\bar{y}+1/3$	1/6	$y-x+2/3$	$\bar{x}+1/3$	1/2

x	y	5/6
$x+1/3$	$y+2/3$	5/6
$\bar{x}$	$y-x$	5/6
$\bar{y}+1/3$	$x-y+2/3$	5/6
$x-y$	$\bar{y}$	5/6
$y-x+1/3$	$\bar{x}+2/3$	5/6

Les 108 vecteurs Pb-Nb se réduisent ici à l'ensemble $[A]$ contenant 30 vecteurs différents (de composantes $w_c=1/6$ suivant $\vec{c}$).

u	v	u	v	u	v
x	y	$x-y+1/3$	$\bar{y}-1/3$	$x-1/3$	$\bar{y}+x-2/3$
$x+2/3$	$y+1/3$	$\bar{y}-2/3$	$x-y-1/3$	$y-2/3$	$\bar{x}+y-1/3$
$\bar{y}$	$x-y$	$\bar{x}$	$y-x$	$\bar{x}+y-1/3$	$y-2/3$
$\bar{x}+2/3$	$y-x+1/3$	$y-x-2/3$	$\bar{x}-1/3$	$\bar{y}+x-2/3$	$x-1/3$
$y-x$	$\bar{x}$	$x-y$	$\bar{y}$	$\bar{x}$	$\bar{y}$
$x-y+2/3$	$\bar{y}+1/3$	$\bar{x}-2/3$	$\bar{y}-1/3$	$\bar{x}-1/3$	$\bar{y}-2/3$
$x+1/3$	$y-1/3$	y	$\bar{x}+y$	x	$\bar{y}+x$
$\bar{y}-1/3$	$x-y-2/3$	$x-2/3$	$\bar{y}+x-1/3$	$y-1/3$	$\bar{x}+y-2/3$
$\bar{x}+1/3$	$y-x-1/3$	$\bar{y}+x$	x	$\bar{x}+y'$	y
$y-x-1/3$	$\bar{x}-2/3$	$\bar{x}+y-2/3$	$y-1/3$	$\bar{y}+x-1/3$	$x-2/3$

Ensemble $[\vec{A}']$ des vecteurs interatomiques Pb-Nb.

Les valeurs des coordonnées des pics de PATTERSON qui devraient vérifier les composantes des 30 vecteurs $[\vec{A}']$ sont, rappelons-le :

$$\begin{array}{lll} u = v = 1/3 & u = v = 2/3 & u = 0 \text{ et } v = 1/3 \\ u = 0 \text{ et } v = 2/3 & u = 1/3 \text{ et } v = 0 & u = 2/3 \text{ et } v = 0 \end{array}$$

Ici encore, les couples de valeurs possibles pour x et y :

$$\begin{array}{lll} x = 0 \text{ et } y = 1/3 ; & x = 1/3 \text{ et } y = 0 ; & x = 2/3 \text{ et } y = 2/3 \\ x = 1/3 \text{ et } y = 1/3 ; & x = 0 \text{ et } y = 2/3 ; & x = 2/3 \text{ et } y = 0 \end{array}$$

ne peuvent permettre une répartition des 18 atomes de niobium en 3 couches de 6.

La combinaison (β) est donc également à rejeter.

Nous excluons ainsi l'appartenance de la structure au groupe de symétrie $R 3 2$.

b - Groupe $R 3 m$.

Les positions permises par ce groupe sont les suivantes (47) :

Multiplicité	Notation de WYCKOFF	Coordonnées des positions
18	c	$x \ y \ z; \bar{y} \ x \bar{y} \ z; y \bar{x} \ x \ z;$ $\bar{y} \ x \ z; x \ x \bar{y} \ z; y \bar{x} \ y \ z;$
9	b	$x \ \bar{x} \ z; x \ 2x \ z; 2\bar{x} \ \bar{x} \ z;$
3	a	$0 \ 0 \ z;$

Pour chacune de ces positions, il en existe deux autres qui s'en déduisent par les vecteurs $(1/3 \ 2/3 \ 2/3)$ et $(2/3 \ 1/3 \ 1/3)$.

Les combinaisons possibles sont:

b1) Avec 6 groupements par maille.

6Pb $(3a_1+3a_2)$

12Nb $(3a'+9b)$

Si on peut répartir convenablement les 6 atomes de plomb en faisant $z_1=0$, $z_2=1/3$ ou $2/3$.

$0 \ 0 \ 0$	$0 \ 0 \ 1/3$	$0 \ 0 \ 2/3$
$1/3 \ 2/3 \ 2/3$	$1/3 \ 2/3 \ 0$	$1/3 \ 2/3 \ 1/3$
$2/3 \ 1/3 \ 1/3$	$2/3 \ 1/3 \ 2/3$	$2/3 \ 1/3 \ 0$

il est impossible d'y associer les 12 niobium $(3a'+9b)$ puisqu'alors 3 atomes de niobium auraient nécessairement les mêmes coordonnées dans le plan ab que les atomes de plomb; ce qui est contraire à l'hypothèse d'environnement octaédrique du niobium par les oxygènes.

b2) Avec 9 groupements par maille.

9Pb $\begin{cases} 3a_1+3a_2+3a_3 \\ 9b \end{cases}$

18Nb $\begin{cases} 9b_1+9b_2 \\ 18c \end{cases}$

Pour le plomb la combinaison $(3a_1+3a_2+3a_3)$ peut être conservée avec $z_1=0$ pour $3a_1$, $z_2=1/3$ pour $3a_2$ et $z_3=2/3$ pour $3a_3$.

Nous obtenons en effet les positions suivantes :

$0 \ 0 \ 0$	$0 \ 0 \ 1/3$	$0 \ 0 \ 2/3$
$1/3 \ 2/3 \ 2/3$	$1/3 \ 2/3 \ 0$	$1/3 \ 2/3 \ 1/3$
$2/3 \ 1/3 \ 1/3$	$2/3 \ 1/3 \ 2/3$	$2/3 \ 1/3 \ 0$

qui peuvent correspondre aux sections de PATTERSON 0 et 1/3 obtenues expérimentalement (figures 8 et 10).

Quant aux positions (9b) qui se définissent ainsi :

x	$\bar{x}$	z	x+1/3	$\bar{x}+2/3$	z+2/3	x+2/3	$\bar{x}+1/3$	z+1/3
x	2x	z	x+1/3	2x+2/3	z+2/3	x+2/3	2x+1/3	z+1/3
2 $\bar{x}$	$\bar{x}$	z	2 $\bar{x}+1/3$	$\bar{x}+2/3$	z+2/3	2 $\bar{x}+2/3$	$\bar{x}+1/3$	z+1/3

les vecteurs interatomiques existant entre les atomes de plomb de même cote auront pour valeurs :

$u_{\text{théor.}}$	$v_{\text{théor.}}$
0	3x
3x	0
3x	3x

La comparaison avec les coordonnées des pics de PATTERSON de la section expérimentale $w=0$ (figure 8).

$u_{\text{exp.}}$	$v_{\text{exp.}}$
0	0
1/3	2/3
2/3	1/3

montre que la valeur $x=0$ est imposée, et dans ce cas les positions (9b) se ramènent à 3 positions (a). Les atomes de plomb ne peuvent donc être répartis dans les positions (9b).

En ce qui concerne la répartition du niobium la combinaison (9b1-9b2) ne peut être retenue, en effet des vecteurs interatomiques issus de Pb(000) et aboutissant aux niobiums de cote 1/6 auraient les composantes suivantes :

x	$\bar{x}$	z
x	2x	z
2 $\bar{x}$	$\bar{x}$	z

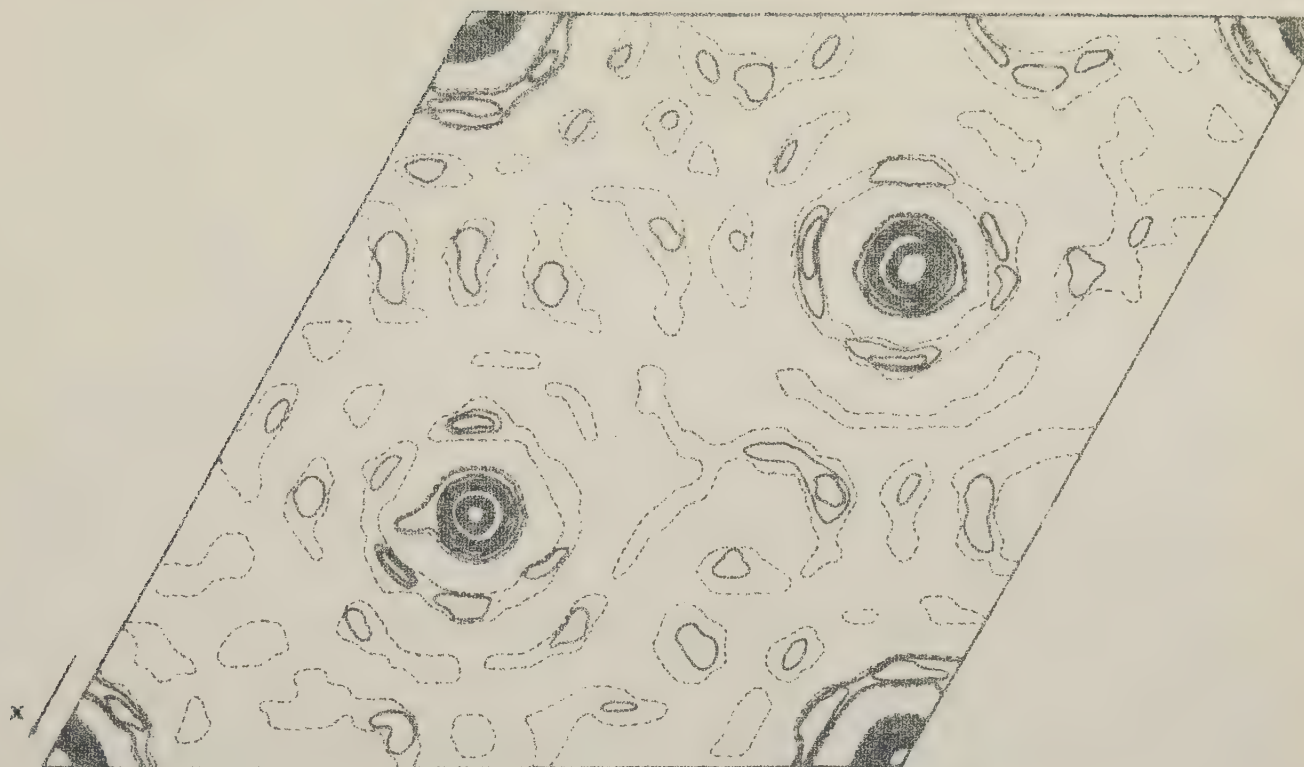


Fig. 13 - $\text{Pb Nb}_2\text{O}_6$ rhomboédrique ; section de densité électronique ($xy0$).

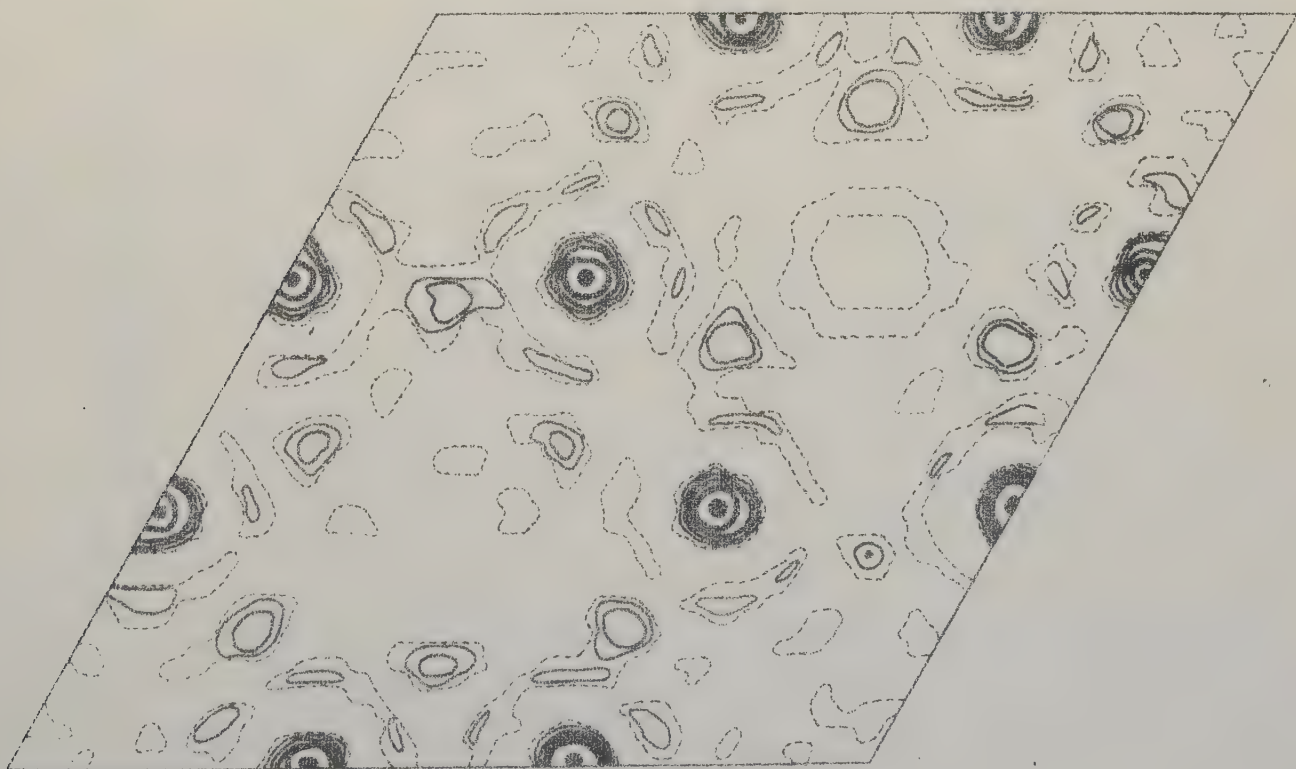


Fig. 14 - PbNb_2O_6 rhomboédrique ; section de densité électronique (x_1y_1).

i ne pourraient correspondre aux coordonnées (0 1/3); (0 2/3); (1/3 0) et (2/3 0) des pics de PATTERSON de la section expérimentale P(u v 1/6) (figure 9).

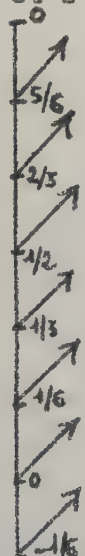
Il reste alors les positions (18c) pour le niobium, qui doivent être choisies de manière à disposer les trois couches de niobium aux cotes 3, 1/2 et 5/6: d'où les coordonnées des 18 atomes de niobium (avec z=1/2).

y	1/2	x+1/3	y+2/3	1/6	x+2/3	y+1/3	5/6
$\bar{x}$	1/2	$\bar{y}+1/3$	$\bar{x}+2/3$	1/6	$\bar{y}+2/3$	$\bar{x}+1/3$	5/6
x-y	1/2	$\bar{y}+1/3$	x-y+2/3	1/6	$\bar{y}+2/3$	x-y+1/3	5/6
x-y	1/2	x+1/3	x-y+2/3	1/6	x+2/3	x-y+1/3	5/6
$\bar{x}$	1/2	y-x+1/3	$\bar{x}+2/3$	1/6	y-x+2/3	$\bar{x}+1/3$	5/6
y	1/2	y-x+1/3	y+2/3	1/6	y-x+2/3	y+1/3	5/6

à l'on associe aux coordonnées des 9 atomes de plomb

0	0	0	0	0	1/3	0	0	2/3
1/3	2/3	0	1/3	2/3	1/3	1/3	2/3	2/3
2/3	1/3	0	2/3	1/3	1/3	2/3	1/3	2/3

⇒ Nous allons calculer les composantes des vecteurs interatomiques Nb correspondant à cette association des positions Pb(3a1+3a2+3a3)+Nb(18c) c'est-à-dire les vecteurs définis par :



- 1) Les 3 atomes Pb de cote 0, avec :
 - les 6 atomes Nb de cote 1/6, soit $\overrightarrow{\text{Pb}(0) \cdot \text{Nb}(1/6)}$
 - " " " " " " -1/6, soit $\overrightarrow{\text{Nb}(-1/6) \cdot \text{Pb}(0)}$
- 2) Les 3 atomes Pb de cote 1/3 avec :
 - les 6 atomes Nb de cote 1/6, soit $\overrightarrow{\text{Nb}(1/6) \cdot \text{Pb}(1/3)}$
 - " " " " " " 1/2, soit $\overrightarrow{\text{Pb}(1/3) \cdot \text{Nb}(1/2)}$
- 3) Les 3 atomes Pb de cote 2/3 avec :
 - les 6 atomes Nb de cote 1/2, soit $\overrightarrow{\text{Nb}(1/2) \cdot \text{Pb}(2/3)}$
 - " " " " " " 5/6, soit $\overrightarrow{\text{Pb}(2/3) \cdot \text{Nb}(5/6)}$

Les 108 vecteurs théoriques se réduisent à un ensemble $[\vec{B}]$ de 36 vecteurs de composantes différentes.

u	v	w ₀	u	v	w ₀
$x+1/3$	$y+2/3$	1/6	x	y	1/6
$\bar{y}+1/3$	$\bar{x}+2/3$	1/6	$\bar{y}$	$\bar{x}$	1/6
$\bar{y}+1/3$	$x-y+2/3$	1/6	$\bar{y}$	$x-y$	1/6
$x+1/3$	$x-y+2/3$	1/6	x	$x-y$	1/6
$y-x+1/3$	$\bar{x}+2/3$	1/6	$y-x$	$\bar{x}$	1/6
$y-x+1/3$	$y+2/3$	1/6	$y-x$	y	1/6

u	v	w ₀
$x-1/3$	$y+1/3$	1/6
$\bar{y}-1/3$	$\bar{x}+1/3$	1/6
$\bar{y}-1/3$	$x-y+1/3$	1/6
$x-1/3$	$x-y+1/3$	1/6
$y-x-1/3$	$\bar{x}+1/3$	1/6
$y-x-1/3$	$y+1/3$	1/6

u	v	w ₀	u	v	w ₀
$\bar{x}$	$\bar{y}$	1/6	$\bar{x}+1/3$	$\bar{y}-1/3$	1/6
y	x	1/6	$y+1/3$	$x-1/3$	1/6
y	$\bar{x}+y$	1/6	$y+1/3$	$\bar{x}+y-1/3$	1/6
$\bar{x}$	$\bar{x}+y$	1/6	$\bar{x}+1/3$	$\bar{x}+y-1/3$	1/6
$\bar{y}+x$	x	1/6	$\bar{y}+x+1/3$	$x-1/3$	1/6
$\bar{y}+x$	$\bar{y}$	1/6	$\bar{y}+x+1/3$	$\bar{y}-1/3$	1/6

u	v	w ₀
$\bar{x}-1/3$	$\bar{y}-2/3$	1/6
$y-1/3$	$x-2/3$	1/6
$y-1/3$	$\bar{x}+y-2/3$	1/6
$\bar{x}-1/3$	$\bar{x}+y-2/3$	1/6
$\bar{y}-x-1/3$	$x-2/3$	1/6
$\bar{y}-x-1/3$	$\bar{y}-2/3$	1/6

Ensemble $[\vec{B}]$ des vecteurs interatomiques Pb-Nb

La section de Patterson $P(u, v, 1/6)$ obtenue expérimentalement (figure 9) limite les valeurs possibles à donner aux coordonnées des pics de PATTERSON, à savoir :

$$u = v = 1/3 ; \quad u = v = 2/3 ; \quad u = 0 \text{ et } v = 1/3 \\ u = 0 \text{ et } v = 2/3 ; \quad u = 1/3 \text{ et } v = 0 ; \quad u = 2/3 \text{ et } v = 0$$

Ces valeurs des composantes des vecteurs interatomiques, déduites de la section expérimentale, imposent pour x et y les couples de valeurs équivalents en position (18f) :

$$x = 1/3 \text{ et } y = 0 ; \quad x = y = 1/3 ; \quad x = y = 2/3 \\ x = 0 \text{ et } y = 1/3 ; \quad x = 0 \text{ et } y = 2/3 ; \quad x = 2/3 \text{ et } y = 0$$

compatibles avec les positions du plomb.

Nous en concluons :

- que PbNb_2O_8 rhomboédrique appartient au groupe $R\bar{3}m$.
- que la maille (hexagonale) contient 9 groupements formulaires.
- que la répartition des atomes lourds dans le groupe $R\bar{3}m$ s'établit ainsi :

Positions de WYCKOFF				
		x	y	z
Pb1	3a1	0	0	0
Pb2	3a2	0	0	1/3
Pb3	3a3	0	0	2/3
Nb	6f	1/3	0	1/6

Mais ces coordonnées définissent la pseudo-maille hexagonale $(a, b, c/3)$; pour décrire la maille réelle nous devons considérer ces coordonnées approchées comme des paramètres variables, sauf bien entendu, les coordonnées rigoureuses des positions spéciales imposées par la symétrie du groupe.

Nous terminerons l'exposé de l'interprétation des sections de PATTERSON en mentionnant que :

- les atomes lourds peuvent être répartis dans le groupe $R \bar{3} m$ éliminé, à priori, à la suite des résultats des tests de centrosymétrie (chap.III.-1-2).
- les sections de PATTERSON expérimentales $P(u \ 0 \ w)$ et $P(u \ 1/3 \ w)$ ont corroboré les positions des atomes lourds.

III-1-6 - C - Affinement des positions des atomes de plomb et de niobium.

La connaissance des valeurs approximatives des coordonnées des atomes lourds a permis un calcul des facteurs de structure F_c , la détermination du coefficient d'agitation thermique moyen et isotrope des atomes (0.95Å^2) ainsi que l'évaluation de la constante de mise à l'échelle absolue des facteurs de structure expérimentaux.

A ce stade, le facteur de reliabilité $R = \sum |F_c - F_o| / \sum |F_o|$ pour les réflexions des strates $h \ k \ 3n$ était égal à 0.28.

Pour justifier l'existence des réflexions $h \ k \ (3n \pm 1)$, nous avons dû dégager les atomes lourds de leurs positions spéciales, et passer de la pseudo-maille hexagonale à la maille réelle.

Différents calculs de facteurs de structure nous ont permis d'évaluer les variations à faire subir aux coordonnées z des atomes Pb_2 et Pb_3 .

Une série de cycles d'affinement calculés sur ordinateur I.B.M. 7094 suivant le programme de BUSING et LEVY (50) portant sur les coordonnées des atomes de plomb et de niobium a fait passer le facteur de reliabilité de 0.32 à 0.22 pour l'ensemble des réflexions.

III-1-7- Localisation des atomes d'oxygène.

Etant donné le faible pouvoir diffractant des atomes d'oxygène par rapport à celui des atomes de plomb et de niobium, il était vain de chercher leur mise en évidence sur les sections de Patterson calculées au photosommateur harmonique. Par contre, le calcul des sections de densité électronique devait permettre la localisation des 54 atomes d'oxygène de la maille élémentaire trigonale. La présence déjà constatée d'une triple stratification a conduit à rechercher trois séries de 18 oxygènes chacune; soit, en tenant compte de l'environnement octaédrique des atomes de niobium, six atomes sensiblement dans les plans contenant le plomb ($z=0, 1/3$ et $2/3$) et douze atomes sensiblement dans les plans du niobium ($z=1/6, 1/2$ et $5/6$).

La répartition de ces douze atomes d'oxygène a pratiquement été résolue :

- par la condition d'environnement octaédrique des niobiums, à une distance approximative de $2,10 \text{ \AA}$ (somme des rayons ioniques de Nb^{+5} et de O^{2-}).
- par la compatibilité de leurs positions avec les éléments de symétrie du groupe $R 3 m$.

Les lieux géométriques des 12 positions répondant à cette double condition sont représentés figure 12.

Quant aux six atomes d'oxygène situés entre les couches de niobium, leurs coordonnées x et y doivent être sensiblement les mêmes que celles des atomes de niobium auxquels ils sont liés.

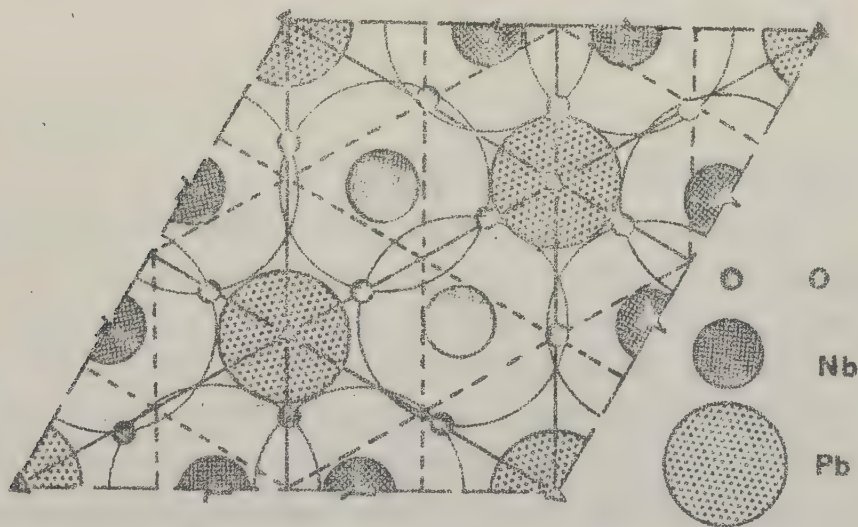


Fig.12 - Localisation géométrique des oxygènes de $\text{Pb Nb}_2\text{O}_8$ rhomboédrique.

Ces hypothèses ont été confirmées par les sections de densité électronique ($x y 0$) et ($x y 1/6$) (figures 13 et 14), calculées sur ordinateur IBM 7094, suivant le programme mis au point par NGUYEN QUY DAO (51).

Les coordonnées des atomes d'oxygène n'ont pas pu être déduites avec une précision comparable à celles des atomes lourds, en raison des erreurs expérimentales relativement plus importantes, ainsi que des effets de limitation de série au voisinage des atomes lourds. Toutefois, elles ont constitué les valeurs de départ à un affinement, où cette fois-ci tous les atomes de la maille sont intervenus. Après plusieurs cycles, nous avons obtenu un facteur de reliabilité de 0.16.

Certains oxygènes sont situés sur des miroirs, leurs coordonnées x et y ne sont donc pas indépendantes. Le programme d'affinement utilisé ne permet pas de tenir compte de cette dépendance. Un affinement rigoureux aurait nécessité l'emploi d'un sous-programme introduisant ces conditions particulières de symétrie. Toutefois, les écarts-types obtenus sur la détermination des coordonnées des atomes d'oxygène sont compatibles avec la précision espérée par la diffraction des rayons X.

III-1-8 - Agitation thermique (isotrope).

Les positions pseudo-spéciales occupées par les atomes de plomb ont empêché un affinement continu des coefficients d'agitation thermique (B) de ces atomes, plus particulièrement de l'atome Pb1; celui-ci a été affecté du coefficient vers lequel convergeaient ceux de Pb2 et Pb3.

L'amélioration du facteur de reliabilité qui a finalement atteint la valeur R=0.15 indique un choix satisfaisant des facteurs d'agitation thermique. Ces facteurs, ainsi que les amplitudes des déplacements moyens ($\bar{u}$), ont pour valeur :

$$\begin{array}{l|l|l|l} B_{Pb} = 0.47 \text{ \AA}^2 & B_{Nb} = 0.70 \text{ \AA}^2 & B_{O1} = 2.00 \text{ \AA}^2 & B_{O_{2,3,4,5}} = 3.00 \text{ \AA}^2 \\ \hline \bar{u}_{Pb} = 0.08 \text{ \AA} & \bar{u}_{Nb} = 0.095 \text{ \AA} & \bar{u}_{O1} = 0.16 \text{ \AA} & \bar{u}_{O_{2,3,4,5}} = 0.19 \text{ \AA} \end{array}$$

III-1-9 - Description de la structure.

Les coordonnées définitives des 9 atomes symétriquement indépendants exprimées en fraction de bord de maille, ainsi que les écarts-types, sont données dans le tableau V.

Coordonnées atomiques exprimées en fraction de bord de maille.

	Positions de Wyckoff.	<i>x</i> .	Écart-type = $\sigma(x)$.	<i>y</i> .	Écart-type = $\sigma(y)$.	<i>z</i> .	Écart-type = $\sigma(z)$.	Σ (Å ²).
Pb ₁	3 a	0	—	—	—	0	—	0,47
Pb ₂	3 a	0	—	0	—	0,357 1	0,000 8	0,47
Pb ₃	3 a	0	—	0	—	0,668 9	0,001 2	0,47
Nb.....	18 c	0,345 3	0,001 0	0,347 8	0,001 0	0,162 9	0,001 0	0,70
O ₁	18 c	0,371	0,019	0,314	0,023	0,016	0,015	2,00
O ₂	9 b	0,572	0,018	—	—	0,165	0,010	3,00
O ₃	9 b	0,834	0,015	—	—	0,300	0,008	3,00
O ₄	9 b	0,425	0,017	—	—	0,193	0,011	3,00
O ₅	9 b	0,114	0,014	—	—	0,129	0,009	3,00

TABEAU V — Pb Nb₂O₈ rhomboédrique.

La liste des facteurs de structure observés et calculés est donnée en Appendice II.

La répartition des atomes de plomb ($z=0$), de niobium ($z=1/6$) et d'oxygène ($z=1/6$ et $1/3$) est représentée par la figure 15.

Les distances interatomiques ont été calculées par un programme adapté pour ordinateur IBM 1130; les résultats sont rassemblés dans l'appendice III.

Les atomes de niobium sont hexacoordonnés par des atomes d'oxygène.

Les atomes de plomb se trouvent aux sommets d'une pyramide dont la base trigonale est constituée par les oxygènes les plus proches; les six autres oxygènes voisins du plan des atomes de plomb sont légèrement plus éloignés (figure 31).

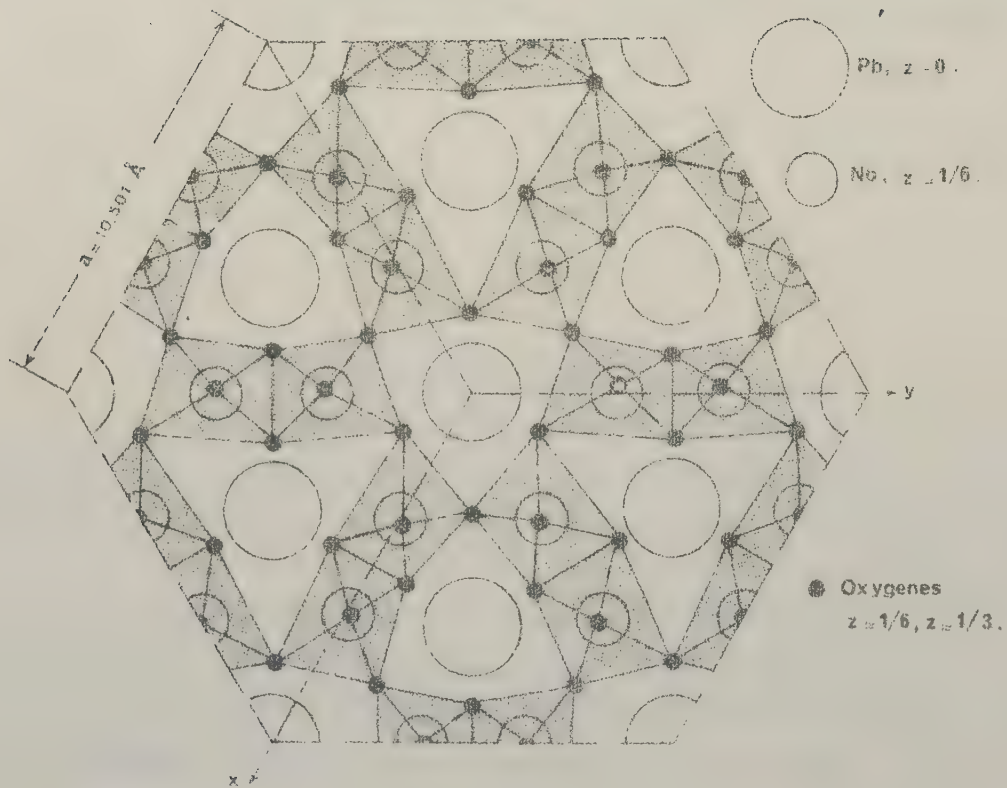


Fig. 15. Projection sur xOy d'une couche de la structure de PbNb_2O_6 rhomboédrique.

III-2 - Structure cristalline de $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_7$.

Le monocristal choisi se présente sous forme d'un parallélépipède, sensiblement orthogonal de $(0.2 \times 0.2 \times 2)\text{mm}$; lors de l'enregistrement des diagrammes de cristal tournant puis de Weissenberg le cristal est maintenu dans un capillaire en verre de Lindemann, l'axe de rotation est identifié comme étant $[1\ 0\ 0]$.

Les cristaux étant fréquemment maclés selon le plan $(1\ 1\ 0)$, nous avons soigneusement vérifié qu'il n'en était pas ainsi pour le cristal exploité, puisque cela aurait constitué un obstacle pratiquement insurmontable pour le traitement des intensités diffractées.

Cette macle se formerait lors du passage de la phase quadratique, haute température (paraélectrique) à la phase orthorhombique (ferroélectrique) au point de CURIE (570°C) (5); c'est ce qui justifie les précautions prises lors du traitement thermique de l'échantillon (Chapitre II-1-3-3°).

III-2-1 - Caractérisation et contenu de la maille.

Les paramètres de la maille orthorhombique mesurés sur les diagrammes de Weissenberg, puis précisés en fonction des distances interréticulaires expérimentales du diagramme de poudre Debye-Scherrer (tableau VI) ont pour valeurs:

$$\begin{cases} a = 17.69 \pm 0.01 \text{ \AA} \\ b = 17.91 \pm 0.01 \text{ \AA} \\ c = 7.790 \pm 0.004 \text{ \AA} (3.895 \times 2). \end{cases}$$

h	k	l	d_{hkl}	I/I ₀
2	2	0	6.35	1
1	3	0	5.68	18
0	4	0	4.50	1
3	3	0	4.17	2
2	4	0	4.00	1
0	0	1	3.914	1
1	1	1	3.738	1
1	5	0	3.504	10
2	2	1	3.326	8
1	3	1	3.209	100
3	5	0	3.060	65
0	4	1	2.941	30
2	6	0	2.793	100
6	2	0		
2	4	1		
1	5	1	2.605	12
4	4	1	2.453	2
3	5	1	2.407	5
2	8	0	2.172	8
8	2	0	2.149	10
7	1	1	2.102	8
6	6	0	2.097	7
4	8	0	1.9993	8
0	0	2	1.9496	30
3	9	0	1.8856	8
6	6	1	1.8475	11
8	6	0	1.7781	10
10	0	0	1.7678	12
4	2	2	1.7485	8
5	1	2	1.6989	6
9	3	1	1.6833	2
5	3	2	1.6417	18
8	6	1	1.6199	13
2	6	2	1.6034	8
8	6	0	1.5749	1
10	4	1	1.5198	1
8	2	2	1.4430	3
8	10	0	1.3918	2
3	9	2	1.3554	1
9	3	2	1.3476	1
8	6	2	1.3130	1
10	8	1	1.3088	1
3	1	3	1.2652	3
4	2	3	1.2346	2
1	5	3	1.2187	1
4	14	1	1.1728	1

TABLEAU VI - Diagramme DEBYE-SCHERRER de $Pb_{0.7}Ba_{0.3}Nb_2O_6$.

Notons que la surstructure suivant $\vec{c}$, qui double le paramètre, n'a pu clairement être mise en évidence que sur les diagrammes de cristal tournant autour de $[0\ 0\ 1]$.

La densité expérimentale mesurée par pycnométrie est égale à 6.6; elle conduit à placer 20 groupements formulaires $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ par maille.

Ces résultats concordent avec ceux publiés par FRANCOMBE (3) puis par ROTH (52), avec la seule différence que pour ce dernier il n'y aurait pas de surstructure suivant $\vec{c}$.

III-2-2 - Groupe spatial.

La loi d'extinction systématique apparaissant sur les clichés de WEISSENBERG s'exprime par la seule condition: $h+k \neq 2n$, compte tenu du choix que nous avons fait pour l'orientation des axes de la maille orthorhombique.

Les groupes spatiaux répertoriés dans les Tables Internationales (47) répondant à cette condition sont: D_2^6 ou C222, C_{2v}^{11} ou Cmm2, C_{2h}^{19} ou Cmmm, et C_{2v}^{14} ou Cm2m ou C2mm.

Indépendamment de ces exigences d'ordre cristallographique, nous devons tenir compte des restrictions de symétrie imposées par les lois de CURIE pour un cristal ferroélectrique. Nous ne pouvons admettre pour le cristal qu'une symétrie inférieure ou égale à celle du champ électrique ($A_\infty \infty M'$), puisque ce cristal peut posséder une polarisation électrique spontanée. Ceci nous a amené à éliminer l'appartenance aux groupes C222 et Cmmm, contrairement à ce qui a été retenu par ROTH (52).

En outre, les différents auteurs (5) (53) qui ont tenté d'identifier l'axe polaire par mesures physiques étaient d'accord pour exclure l'axe $\vec{c}$; le groupe Cmm2 ne pouvait donc convenir.

La structure ne pouvait alors appartenir qu'au groupe C_{2v}^{14} avec les deux possibilités: C2mm ou Cm2m; les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ avaient des rôles cristallographiquement équivalents d'après la loi d'extinction. Néanmoins, cette ambiguïté a été levée par étude des sections de PATTERSON.

III-2-3 - Enregistrement des intensités diffractées.

Par oscillation autour de $\vec{a}$, nous avons enregistré les 17 clichés de WEISSENBERG (de $0 \leq k \leq 16$ à $k \leq 1$) par la méthode du faisceau équ-incliné, en utilisant la technique des films superposés, avec la longueur d'onde du cuivre.

Les intensités de 888 réflexions ont été mesurées avec un micro-densitomètre à intégration (CDD) et corrigées des effets de LORENTZ et de polarisation.

Les réflexions correspondant à la surstructure suivant $\vec{c}$ étant beaucoup trop faibles pour être mesurables, la détermination de la structure a été réalisée dans la pseudomaille:

$$\begin{aligned} a &= 17.55 \text{ \AA} \\ b &= 17.91 \text{ \AA} \\ c &= 3.895 \text{ \AA} \end{aligned}$$

qui ne contient plus que 10 groupements $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_8$.

III-2-4 - Localisation des atomes de plomb et de baryum.

L'existence d'une maille pseudo-quadratique (qui devient d'ailleurs réellement quadratique au-dessus du point de CURIE - (Chapitre IV-2)) nous a orientés pour la distribution des atomes lourds et nous a permis de comparer nos résultats avec les quelques structures du type bronze de tungstène déjà déterminées.

La maille pseudo-quadratique (x,y) de paramètres :

$$a_q = \frac{a\sqrt{2}}{2} = \frac{b\sqrt{2}}{2} = 12.57 \text{ \AA}$$

$$c_q = c_0 = 3.895 \text{ \AA} \quad \beta = 90^\circ$$

que l'on peut faire dériver de la maille orthorhombique (X,Y): (figure 16) appartient au groupe spatial $P 4/m b m$ et contient 5 groupements



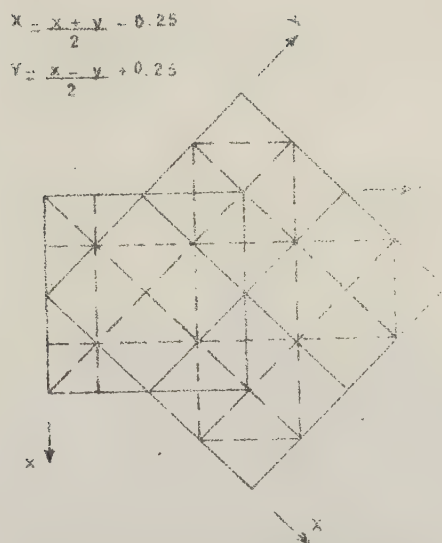


Fig. 16. MAILLES QUADRATIQUE x, y et
ORTHORHOMBIQUE x, y

Le passage de la symétrie de la pseudomaille quadratique à la maille orthorhombique s'obtient par suppression des plans miroirs vrais et des plans de glissement parallèles à la direction $\vec{a}$ ou $\vec{b}$ selon que l'on considère le groupe $Cm2m$ ou le groupe $C2mm$.

La valeur du paramètre c imposait a priori, l'orientation des octaèdres d'oxygène suivant cette direction; il en a découlé une répartition des atomes lourds dans les plans $z=0$ pour le plomb et le baryum et $z=0.5$ pour le bismuth.

Pour le groupe $P 4/m b m$ il n'était possible de concevoir que les deux associations de positions suivantes (47):

$$1^{\circ} \quad \begin{cases} 2a) : (000) (1/2 \ 1/2 \ 0) \\ 4g) : (x \ x+1/2 \ 0) (x \ 1/2-x \ 0) \\ \quad (1/2+x \ \bar{x} \ 0) (1/2-x \ x \ 0) \end{cases}$$

$$2^{\circ} \quad \begin{cases} 2d) : (0 \ 1/2 \ 0) (1/2 \ 0 \ 0) \\ 4g) : (x \ x+1/2 \ 0) (x \ 1/2-x \ 0) \\ \quad (1/2+x \ \bar{x} \ 0) (1/2-x \ x \ 0) \end{cases}$$

comme cela est schématisé figure 17.

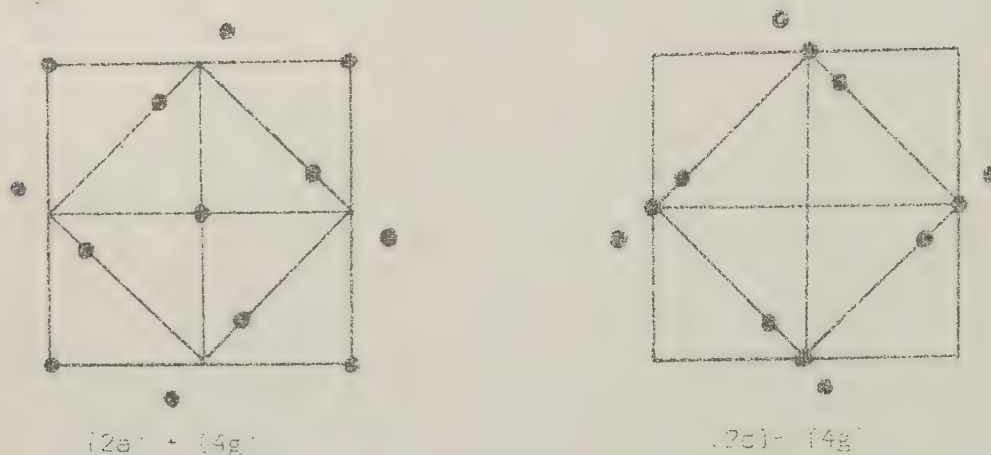


Figure 17 - Associations des positions de multiplicité 6 dans une maille du groupe $P 4/m$ a.a.

Il existe donc, ici également, 6 sites équivalents pour placer 5 pseudo-atomes pondérés (0.7Pb-0.3Ba); d'où la nécessité d'une répartition statistique de ces atomes dans ces 6 positions.

Nous retrouvons ici les conditions de remplissage des sites contenant le potassium du bronze K_xWO_3 , telles qu'elles ont été décrites par MAGNELI (54).

Nous n'avons pris en considération que la combinaison (2a)+(4g); en effet, à la seconde combinaison, cristallographiquement possible (2d)+(4g), correspondait une accumulation d'atomes lourds à la périphérie de la maille, avec des distances Pb.Ba-Pb.Ba inférieures à 3 Å ce qui n'était, physiquement pas concevable.

L'hypothèse de structure pour les atomes Pb.Ba en (2a)+(4g) dans la pseudo-maille quadratique se concrétise dans les mailles orthorhombiques de symétrie $C2mm$ et $Cm2m$ comme il est indiqué tableau VII et figure 18.

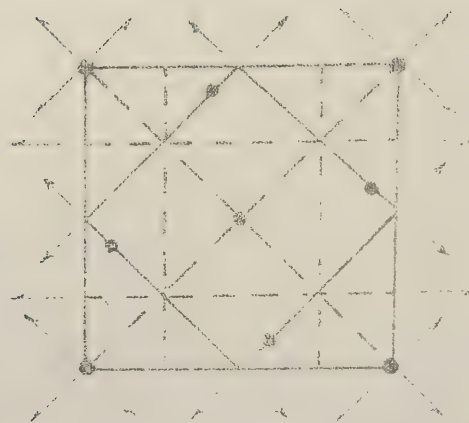
a) Maille C 2 m m

Positione de WYCKOFF				
2a1	x 0 0 0.18 0 0	x+1/2 y+1/2 0 0.68 0.5 0		
2a2	0.82 0 0	0.32 0.5 0		
4d1	x y 0 0.25 0.25 0	x $\bar{y}$ 0 0.25 0.75 0	x+1/2 y+1/2 0 0.75 0.75 0	x+1/2 $\bar{y}$ +1/2 0 0.75 0.25 0
4d2	0 0.32 0	0 0.68 0	0.5 0.82 0	0.5 0.18 0

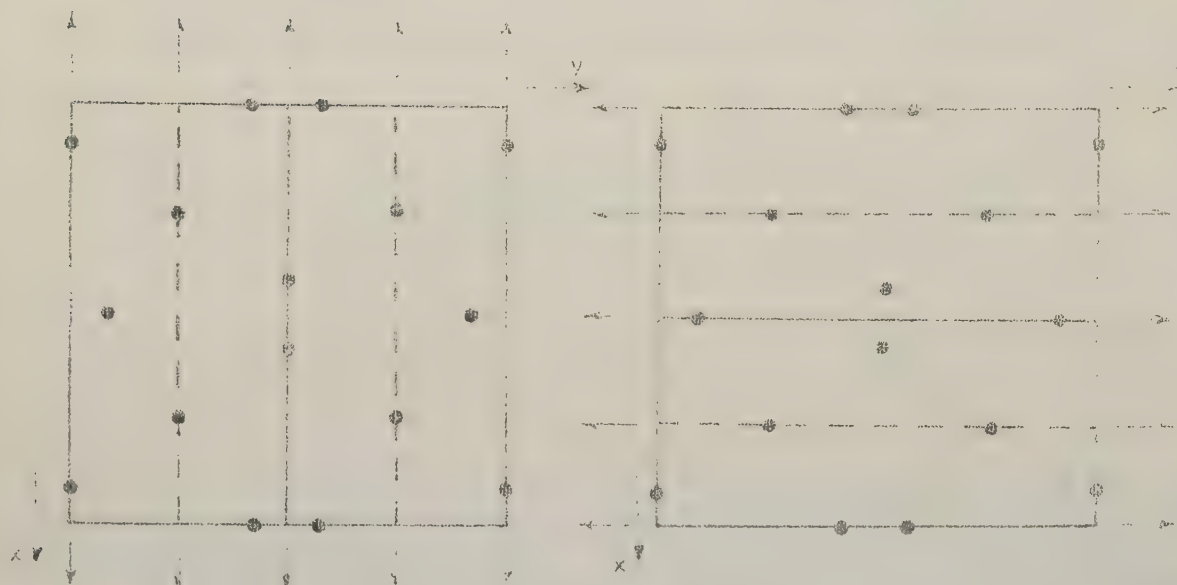
b) Maille C m 2 m

2a1	0 y 0 0 0.68 0	1/2 y+1/2 0 0.5 0.18 0		
2a2	0 0.32 0	0.5 0.82 0		
4d1	x y 0 0.25 0.25 0	$\bar{x}$ y 0 0.75 0.25 0	x+1/2 y+1/2 0 0.75 0.75 0	$\bar{x}$ +1/2 y+1/2 0 0.25 0.75 0
4d2	0.18 0 0	0.82 0 0	0.68 0.5 0	0.32 0.5 0

TABLEAU VII - Coordonnées approximatives des atomes
Po-Ba réduites de la section de PATTERSON
P(0 y 0).



a) PSEUDO-MAILLE QUADRATIQUE (Groupe $P4mm$).



MAILLES ORTHORHOMBIQUES.

a) Groupe $C2mm$.

b) Groupe $Cm2m$.

FIG. 18 - $Pb_{0.7}Ba_{0.3}Nb_2O_6$: positions hypothétiques des atomes lourds.

Pour vérifier cette distribution hypothétique des atomes $Pb-Ba$, nous avons calculé la section de PATTERSON expérimentale, dans la maille orthorhombique :

$$P(x, y, z) = \sum_{h,k,l} \sum_{h',k',l'} \left[\sum_{j=1}^N f_j \exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \right] \cdot \cos 2\pi h'x \cdot \cos 2\pi ky$$

et en comparant les résultats obtenus avec toutes les intensités expérimentales I_{hkl} dans la même cellule.

Nous avons alors été conduits à tracer la section de PATTERSON théorique $P(u, v, 0)$, (figure 19), celle des positions atomiques envisagées (figure 18), avec la section expérimentale (figure 20).

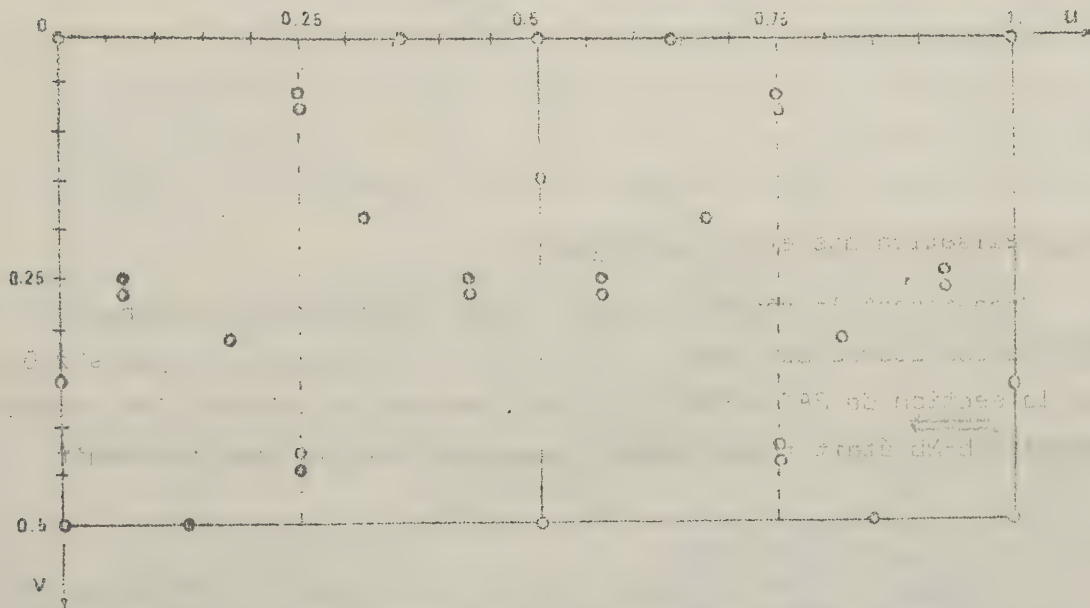


Fig. 19. $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ - SECTION de PATTERSON THÉORIQUE

$$P[u, v, 0]$$

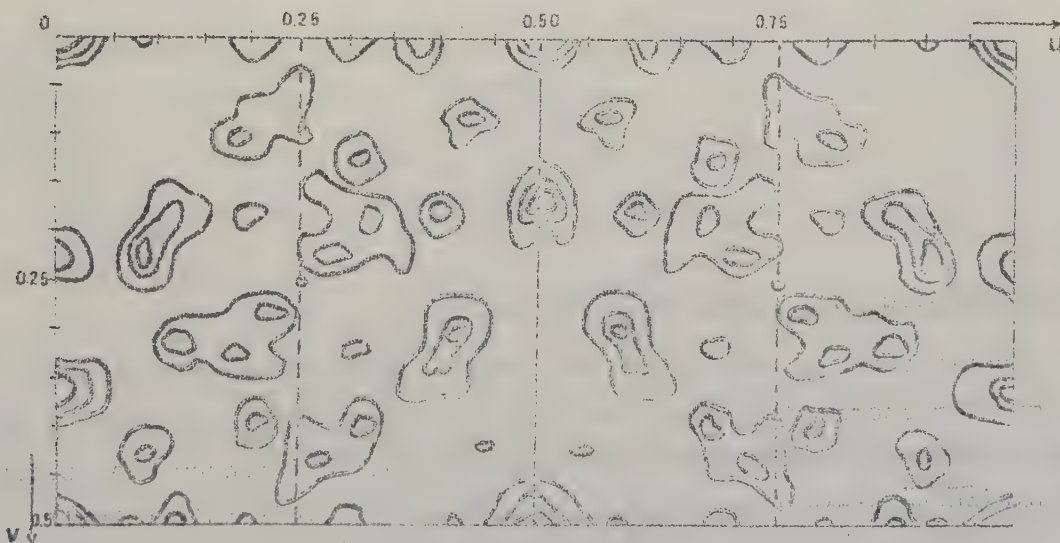


Fig. 20. $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ - SECTION de PATTERSON EXPÉRIMENTALE

$$P[u, v, 0]$$

A première vue, la section expérimentale est interprétable avec les positions atomiques valables tant dans le groupe C2mm que dans le groupe Cm2m. Toutefois, nous remarquons, sur la section expérimentale, que si plusieurs pics existent avec une composante $u=0.25$, par contre aucun pic n'apparaît pour une composante $v=0.25$. Cette différence de comportement entre les directions $\vec{a}$ et $\vec{b}$ peut être mise à profit pour faire un choix entre les mailles de symétrie C2mm et Cm2m, et lever l'ambiguïté existant jusqu'alors sur l'orientation des axes dans le groupe spatial C_{2v}^{14} .

En effet, si nous prenons comme origine des vecteurs interatomiques le site ($x=0.25$ $y=0.25$), dans le cas de la maille C2mm (figure 18b), nous devrions observer rigoureusement des vecteurs interatomiques de composante $v=0.25$ tandis que dans le cas de la maille Cm2m (figure 18c) ce sont les vecteurs interatomiques de composante $u=0.25$ qui sont imposés.

Nous en déduisons que la structure doit être décrite avec une maille de groupe spatial Cm2m (C_{2v}^{14}).

Remarquons qu'une conséquence importante de la distinction entre les divers éléments de symétrie de $Pb_{0.7}Ba_{0.3}Nb_2O_6$ est d'identifier l'axe polaire ferroélectrique avec l'axe $\vec{b}$. Rappelons que d'après la littérature actuelle (9), (53) l'étude des propriétés physiques (électriques en particulier) sur des monocristaux de ce composé n'avait pas pu clairement faire ce choix.

Du point de vue symétrie de la structure, nous devons désormais utiliser les positions équivalentes, caractéristiques du groupe Cm2m, à savoir :

x	y	z	x+1/2	y+1/2	z
$\bar{x}$	y	z	$\bar{x}+1/2$	y+1/2	z
x	y	$\bar{z}$	x+1/2	y+1/2	$\bar{z}$
$\bar{x}$	y	$\bar{z}$	$\bar{x}+1/2$	y+1/2	$\bar{z}$

III-2-5 - Localisation des atomes de niobium.

Connaissant la répartition des atomes Pb-Ba dans les plans $z=0$ et sachant que les atomes de niobium doivent être situés dans les plans $z=0.5$, l'étude de la section de PATTERSON $P(u, v, 1/2)$ mettant en évidence les vecteurs interatomiques $\vec{Pb-Nb}$ était théoriquement possible, mais le résultat était

inextricable, compte tenu du nombre d'atomes (12 atomes Pb.Ba et 20 atomes Nb, soient 228 vecteurs $\overleftrightarrow{\text{Pb.Ba-Nb}}$ théoriques).

Nous avons préféré utiliser une méthode semblable à celle de "l'atome lourd"; c'est-à-dire calculer une section de densité électronique à la cote $z=0.5$. Pour ce calcul, nous avons attribué aux modules des facteurs de structure observés les phases calculées avec les coordonnées connues des atomes Pb.Ba.

Le résultat (figure 21) était facilement exploitable; en effet, l'aspect des courbes de niveau a précisé les positions des 10 atomes de niobium de la demi-maille orthorhombique.

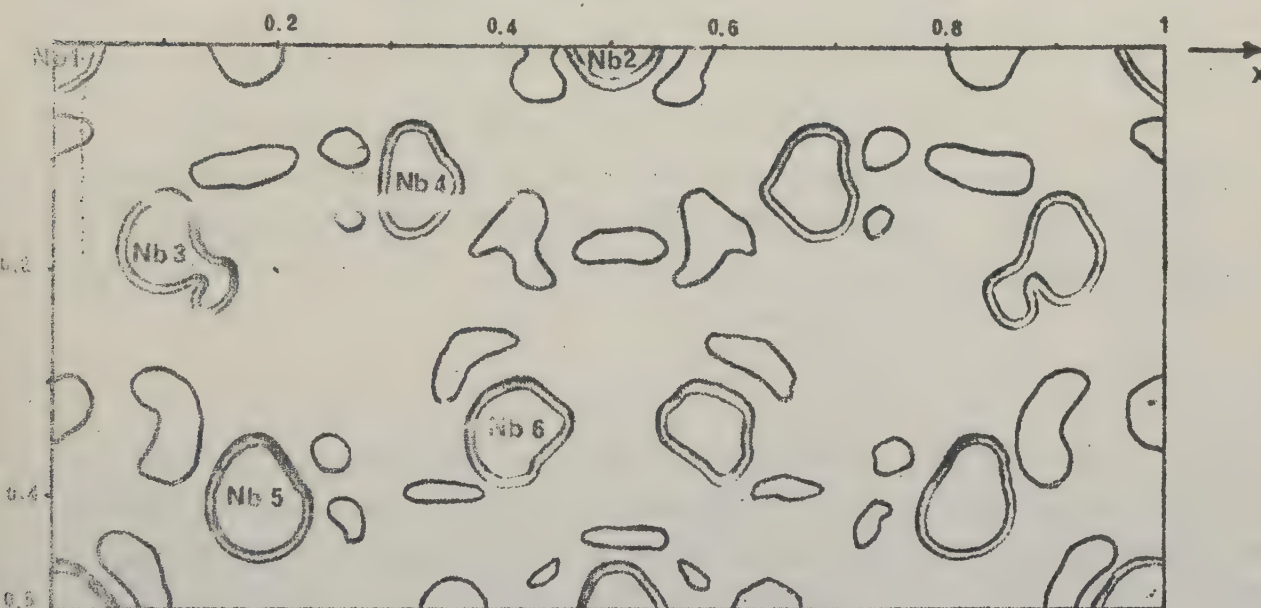


Fig. 21 - SECTION de DENSITÉ ÉLECTRONIQUE ($z=0.5$) .



Les coordonnées des 20 atomes de niobium de la maille (Tableau VIII) ont résulté du pointage des pics sur la section de densité électronique $z=0.5$.

Position de WYCKOFF							
2b1	0	y	1/2	1/2	y+1/2	1/2	
	0	0	1/2	1/2	1/2	1/2	
2b2	0	0.5	1/2	1/2	0	1/2	
4a1	x	y	1/2	$\bar{x}$	y	1/2	$\bar{x}+1/2$ y+1/2 1/2
	0.10	0.19	1/2	0.90	0.19	1/2	0.60 0.69 1/2
4a2	0.335	0.09	1/2	0.665	0.09	1/2	0.835 0.59 1/2
4a3	0.175	0.408	1/2	0.825	0.408	1/2	0.675 0.908 1/2
4a4	0.400	0.340	1/2	0.600	0.340	1/2	0.900 0.840 1/2

TABLEAU VIII

Remarquons que ces résultats concernant les positions des atomes de niobium ne reposent sur aucune hypothèse de structure, mais ont été déduits immédiatement des intensités expérimentales et de la répartition des atomes Pb-Ba.

III-2-6 - Localisation des atomes d'oxygène.

Il n'a pas été possible de mettre directement en évidence les 60 atomes d'oxygène de la maille, toutefois les conditions d'environnement octaédrique du niobium (Nb-O de l'ordre de 2.10 Å) ainsi que celles résultant des symétries de la maille nous ont permis de construire la charpente des atomes d'oxygène, comme il est montré figure 22.

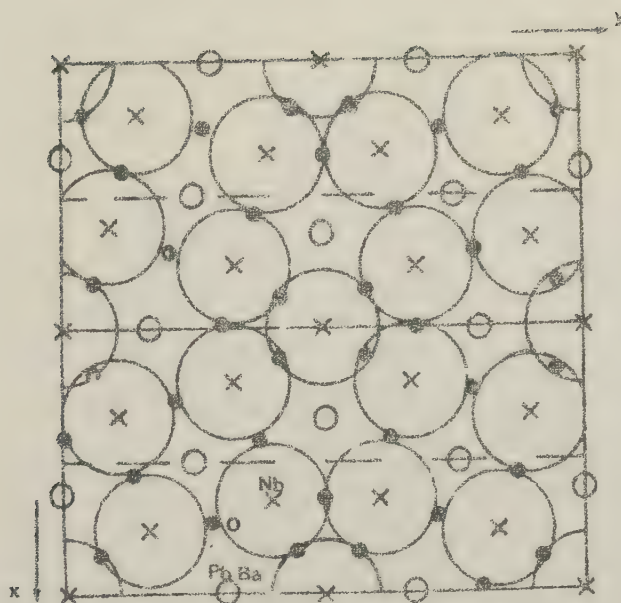


FIG. 22. LOCALISATION GÉOMÉTRIQUE DES

OXYGÈNES DE $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Il est alors apparu que cette structure admettait bien une organisation atomique du type bronze de tungstène. La parenté avec la maille quadratique de K_xWO_3 (pour $0.475 < x < 0.570$) telle qu'elle a été décrite par MAGNELI (54) (55) ne pose aucune difficulté, comme cela ressort de la figure 23.

Nous avons ainsi obtenu une confirmation de l'existence d'une maille pseudo-quadratique telle que nous l'avions envisagée lors de la localisation des atomes de plomb et de baryum (chapitre III-2-4).

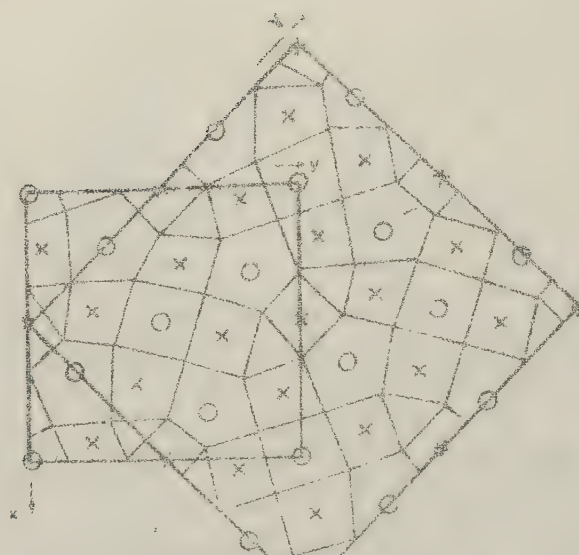


FIG. 23. STRUCTURE
de $Pb_{0.7}Ba_{0.3}Nb_2O_6$ dans la pseudo-maille
quadratique (x y) et dans la maille orthorhombique (xY)

Les atomes d'oxygène ont pu être répartis dans les positions du groupe $Cm2m$ les coordonnées approximatives des 17 atomes d'oxygène symétriquement indépendants sont récapitulées dans le tableau IX.

	Position de WYCKOFF	x	y	z
01	2a	0	0.00	0
02	2a	0	0.5	0
03	4d	0.170	0.40	0
04	4d	0.40	0.34	0
05	4d	0.10	0.18	0
06	4d	0.33	0.09	0
07	4e	0.50	0.0	0
08	4e	0.06	0.09	0.5
09	4e	0.20	0.12	0.5
010	4e	0.42	0.10	0.5
011	2b	0	0.17	0.5
012	4e	0.35	0.22	0.5
013	4e	0.12	0.28	0.5
014	4e	0.28	0.36	0.5
015	2b	0.5	0.33	0.5
016	4e	0.10	0.41	0.5
017	4e	0.47	0.44	0.5

TABLEAU IX

III-2-7 - Affinement de la structure.

Les différents affinements de la structure de $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ont été réalisés sur ordinateur IBM 360 et CDC 3600, au C.I.R.C.E. d'ORSAY, en utilisant le programme "SAPHIR" qui procède selon la méthode des moindres carrés.

Les facteurs de structure ont été initialement calculés à partir des coordonnées de tous les atomes de la maille données dans les tableaux VII(b), VIII et IX.

L'unité asymétrique comportait 27 atomes de quatre espèces différentes : Pb^{++} , un pseudo-atome $(\alpha Pb - \beta Ba)^{++}$, Nb^{+5} et O^{2-} . Cette définition de l'unité asymétrique suffit à montrer la complexité du problème au stade de l'affinement.

Dans ces conditions, nous avons obtenu une correspondance acceptable du point de vue qualitatif entre les facteurs de structure observés et calculés. Un classement des facteurs de structure en réflexions fortes, moyennes, faibles était cohérent. Toutefois, il n'a pas été possible d'utiliser quantitativement cet accord pour provoquer un départ d'affinement des positions atomiques.

Après avoir vérifié que ces difficultés ne pouvaient pas provenir de l'existence d'un certain désordre de structure, comme cela a été mis en évidence dans des composés ferroélectriques ($BaTiO_3$, $KNbO_3$ etc...) par GUINIER et ses collaborateurs (56), nous avons admis que les principaux obstacles s'opposant à un affinement de la structure étaient :

- 1°) Une absorption importante ($\mu = 1027 \text{ cm}^{-1}$ pour $\lambda_{CuK\alpha}$).
- 2°) Le nombre élevé des strates sur lesquelles sont réparties les réflexions enregistrées.

Ces deux raisons sont fondées sur les observations suivantes :

- les réflexions aux petits angles sont visiblement très amoindries par rapport aux réflexions aux grands angles.
- l'affinement des facteurs d'échelle ne donne aucun résultat acceptable, les écarts-types restant toujours supérieurs aux variations de ces facteurs.

Le traitement numérique des facteurs de structure observés, passait donc obligatoirement par une correction systématique de ces perturbations. A cet effet, l'espace réciproque a été divisé en domaines, en fonction de l'angle de diffraction et de la strate pour lesquels la valeur moyenne du module du facteur de structure ne dépend que du contenu du cristal (48). Les coefficients correctifs attribués à chacun de ces domaines ont été déterminés à partir des courbes : $F_c/F_o = K(\sin\theta)$ tracées strate par strate (figure 24).

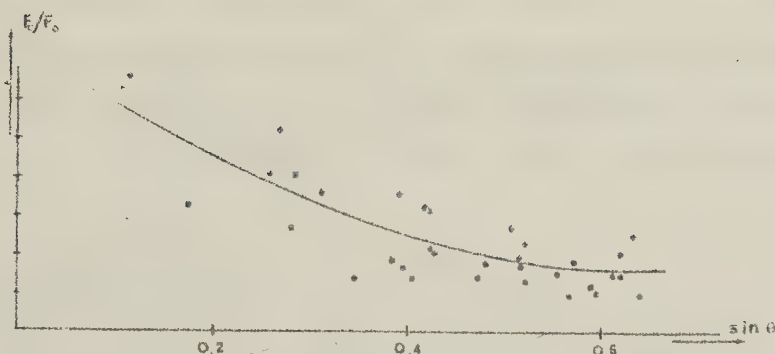


Fig. 24 - CORRECTION des FACTEURS de STRUCTURE OBSERVÉS .

(strate zéro) .

Les valeurs des réflexions ont alors été ramenées individuellement aux valeurs de la courbe moyenne correspondante. De cette manière, nous avons éliminé avec une bonne approximation toutes les erreurs systématiques supportées par les $F_{\text{observés}}$, qui sont fonction de l'angle de diffraction θ , et dont la partie la plus importante concerne l'absorption. En outre les facteurs de structure observés ont été mis à l'échelle absolue des facteurs de structure calculés.

Cette méthode de correction ne se trouve justifiée que parce que l'hypothèse de structure sur laquelle est basé le calcul des F_0 est suffisamment proche de la structure réelle, c'est ce que nous avons montré par l'interprétation des sections de PATTERSON et de densité électronique (Chapitre III-2-4 et III-2-5).

Dans les premiers stades de l'affinement, nous avons considéré une répartition statistique du plomb et du baryum ($7\text{Pb}^{++} + 3\text{Ba}^{++}$) dans les 12 sites qui leur sont attribués (Tableau VII-b). Dans ces conditions, l'ensemble des facteurs de structure corrigés a supporté un affinement rapidement convergent (vers la valeur 0.15 du coefficient de reliabilité) avec de très légers déplacements des positions atomiques.

Nous étions alors en mesure de préciser le problème du remplissage de ces 12 sites qui se décomposent ainsi :

- 4 cavités tétraogonales (en position 4d1)
- 8 cavités pentagonales (en positions 2a1+2a2+4d2).

Il était possible de concrétiser la différence de nature de ces deux types de sites en leur associant des pseudo-atomes caractérisés par des facteurs de diffusion atomique pondérés. Parmi les différentes possibilités, dont les cas limites sont représentés figure 25, nous nous contenterons d'explicitier le résultat finalement obtenu, avec un coefficient de fiabilité minimum de 0.137.

Le choix a été opéré en affinant des coefficients appelés "multiplicateurs de position" dont le rôle était de chiffrer le degré de remplissage des sites. Nous avons alors dû attribuer les

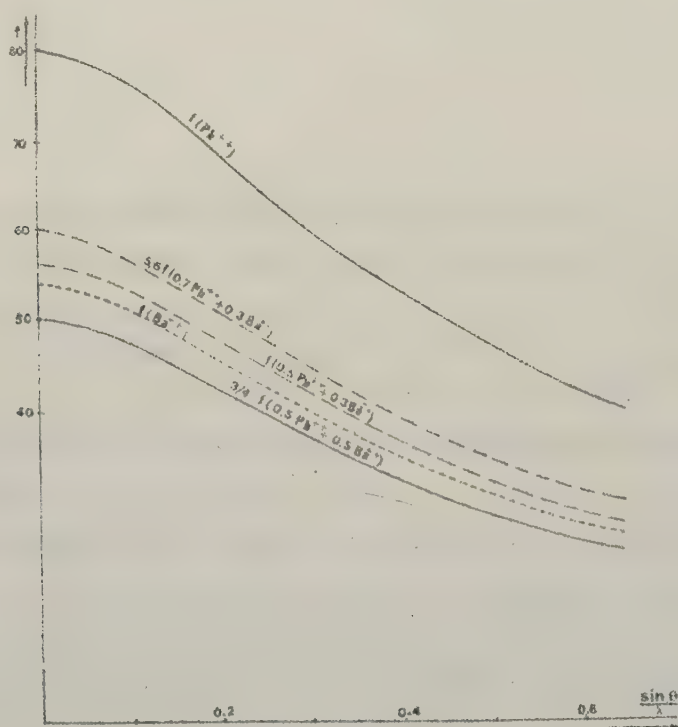


Fig. 25 . FACTEURS de DIFFUSION ATOMIQUE attribuables aux sites des atomes lourds de $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

facteurs de diffusion atomique $f(\text{Pb}^{++})$ et $3/4f(0.5\text{Pb}^{++} + 0.5\text{Ba}^{++})$ respectivement aux sites tétraogonaux et pentagonaux; soit en plaçant : 4Pb^{++} dans les 4 sites tétraogonaux et $(3\text{Ba}^{++} + 3\text{Pb}^{++})$ dans les 8 sites pentagonaux.

Ce résultat traduit une tendance pour le plomb ($r=1.21 \text{ \AA}$) à se placer dans les sites tétraogonaux tandis que le baryum ($r=1.35 \text{ \AA}$) et le plomb restant se distribuent statistiquement dans les sites pentagonaux. Cet aspect du remplissage préférentiel des sites par les atomes lourds peut être ratifié si l'on examine le diagramme des variations des paramètres de la maille dans le système $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (avec $0 \leq x \leq 1$) (9) (figure 26).

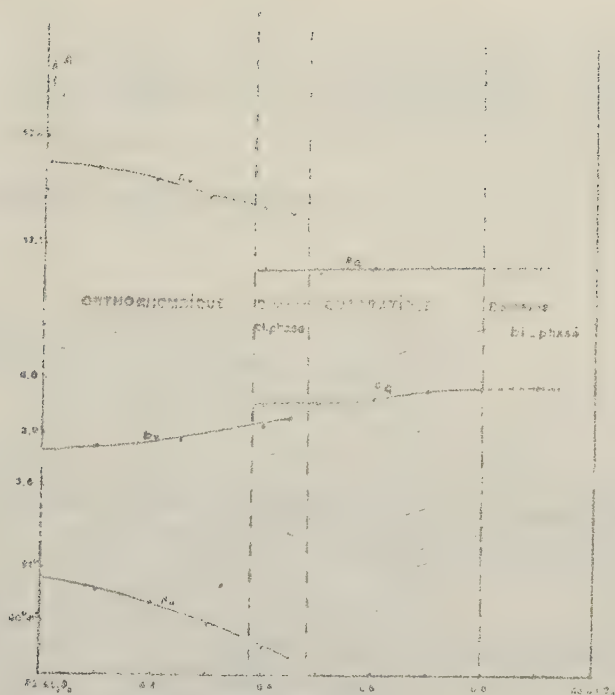


Fig. 28. VARIATION des PARAMÈTRES dans le SYSTÈME
Pb, Ba, Nb, O. ($0 \leq x \leq 1$).

La discontinuité observée pour $x=0.7$ et qui correspond à la présence de $8\text{Ba}^{++} + 2\text{Pb}^{++}$ pourrait s'interpréter comme la limite de remplissage des 8 cavités pentagonales par le baryum. L'augmentation de la composition en baryum, nécessiterait l'introduction de Ba^{++} dans les cavités tétraédriques, ce qui transformerait le type de structure; rappelons en effet que l'existence d'une forme de type bronze de tungstène n'a pas été signalée pour BaNb_2O_6 dans la littérature actuelle (Chapitre IV-4).

Les affinements sur les coefficients d'agitation thermique isotrope n'ont pas donné une précision suffisante pour que nous puissions caractériser chaque site par un coefficient déterminé; nous avons préféré conserver les valeurs moyennes suivantes pour chaque espèce atomique:

$$B_{\text{Pb}^{++} \text{ et } \text{Ba}^{++}} = 0.5 \text{ \AA}^2$$

$$B_{\text{Nb}^{5+}} = 0.7 \text{ \AA}^2$$

$$B_{\text{O}^{2-}} = 3.6 \text{ \AA}^2$$

de grandeurs comparables à celles trouvées lors de la détermination de la structure de PbNb_2O_6 rhomboédrique (Chapitre III-1-8).

Les résultats de l'affinement sont consignés :

- dans le tableau X, pour les coordonnées atomiques et les multiplicateurs de position (A_i).
- dans l'appendice III, pour la liste des facteurs de structure observés et calculés.

Coordonnées atomiques exprimées en fraction de bord de maille
(les écarts-types figurent entre parenthèses).

Positions		A _i Wyckoff				
		x	y	z	A _i	
Pb	(1)... 4d ₁	0,24754 (0,00032)	0,2647 (0,0019)	0	0,4838 (0,0032)	
PbBa	(1)... 2d ₁	0	0,3092 (0,0020)	0	0,2467 (0,0078)	
PbBa	(2)... 2d ₁	0	0,6092 (0,0020)	0	0,2486 (0,0079)	
PbBa	(3)... 4d ₁	0,17222 (0,00044)	0,0519 (0,0020)	0	0,4643 (0,0099)	
Nb	(1)... 2b ₁	0	0,0075 (0,0021)	0,50	0,25	
Nb	(2)... 2b ₁	0	0,5115 (0,0022)	0,50	0,25	
Nb	(3)... 4e ₁	0,10621 (0,00006)	0,1892 (0,0000)	0,50	0,50	
Nb	(4)... 4e ₁	0,32115 (0,00067)	0,1189 (0,0020)	0,50	0,50	
Nb	(5)... 4e ₁	0,18266 (0,00067)	0,4030 (0,0020)	0,50	0,50	
Nb	(6)... 4e ₁	0,39175 (0,00069)	0,3093 (0,0020)	0,50	0,50	
O	(1)... 2a ₁	0	-0,0954 (0,0099)	0	0,25	
O	(2)... 1a ₁	0	0,490 (0,010)	0	0,25	
O	(3)... 2b ₁	0	0,170 (0,010)	0,50	0,25	
O	(4)... 2b ₁	0,5	0,284 (0,010)	0,50	0,25	
O	(5)... 4d ₃	0,1869 (0,0087)	0,3887 (0,0069)	0	0,50	
O	(6)... 4d ₄	0,4145 (0,0081)	0,3547 (0,0075)	0	0,50	
O	(7)... 4d ₅	0,1307 (0,0086)	0,1579 (0,0074)	0	0,50	
O	(8)... 4d ₆	0,32659 (0,00089)	0,0973 (0,0069)	0	0,50	
O	(9)... 4e ₃	0,3027 (0,0071)	0,9930 (0,0073)	0,50	0,50	
O	(10)... 4e ₆	0,0909 (0,0091)	0,0788 (0,0069)	0,50	0,50	
O	(11)... 4e ₇	0,2153 (0,0092)	0,1530 (0,0070)	0,50	0,50	
O	(12)... 4e ₁	0,4281 (0,0091)	0,0398 (0,0068)	0,50	0,50	
O	(13)... 4e ₁	0,3531 (0,0078)	0,2278 (0,0070)	0,50	0,50	
O	(14)... 4e ₁₀	0,1638 (0,0085)	0,2973 (0,0069)	0,50	0,50	
O	(15)... 4e ₁₁	0,2900 (0,0089)	0,3858 (0,0073)	0,50	0,50	
O	(16)... 4e ₁₂	0,0007 (0,0075)	0,4141 (0,0081)	0,50	0,50	
O	(17)... 4e ₁₂	0,4063 (0,0032)	0,4509 (0,0072)	0,50	0,50	

TABLÉAU X - $\text{Pb}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Pb}_2\text{O}_6$

III-2-8 - Description de la structure de $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Nous représentons figure 27 la projection d'une couche d'octaèdres d'oxygènes sur le plan (001).

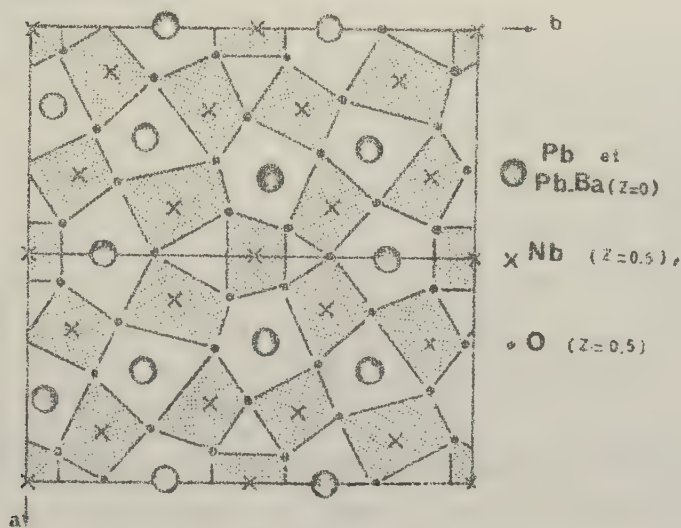


Fig.27 - STRUCTURE de $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

La structure réelle ($c=7.79 \text{ \AA}$) correspond sensiblement à la superposition suivant $\vec{c}$ de 2 couches ainsi définies. Dans cette structure, nous retrouvons tous les éléments classiques décrits dans le type bronze de tungstène (54), à savoir :

- des octaèdres NbO_6 liés entre eux par leurs sommets et limitant des cavités tunnels de section pentagonale, tétragonale ou trigonale, seuls les deux premiers de ces sites sont susceptibles de recevoir des cations suffisamment volumineux.

Les calculs des distances interatomiques dont nous résumons les résultats dans l'appendice V nous ont permis de mieux préciser les coordonnées des atomes de la maille (Chapitre IV-2).

CHAPITRE I

ETUDE DE LA PHASE ORTHORHOMBIQUE

IV-1 - Correspondance entre la structure de $Pb_{0,7}Ba_{0,3}Nb_2O_6$ et celle de la phase orthorhombique de $PbNb_2O_6$

Les analogies entre ces deux structures nous permettent de transposer raisonnablement la détermination structurale de la solution solide $Pb_{0,7}Ba_{0,3}Nb_2O_6$ à la structure orthorhombique de la phase rhombique pure.

En effet, l'isomorphisme résulte de l'existence de variations des paramètres de maille de $Pb_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ($0,7 \leq x \leq 1$) (figure 28).

Les plus récentes déterminations des paramètres de la maille de $PbNb_2O_6$ concordent avec les données des paramètres que nous avons déterminés pour $Pb_{0,7}Ba_{0,3}Nb_2O_6$ (tableau XI).

	PbNb ₂ O ₆ orthorhombique					Pb _{0,7} Ba _{0,3} Nb ₂ O ₆
	Goodman 1953(17)	Franccombe 1955(2)	Roth 1957(152)	Franccombe 1958(15) 1959(19)	Kroutchen 1964(157)	Nos résultats
a(Å)	425 Å	17,54	17,63	17,65	17,61	17,64
b(Å)	175 Å	17,51	17,59	17,91	17,93	17,91
c(Å)	4,7 Å	7,75	3,866	7,735	7,736	7,79

TABLEAU XI.

La présence du baryum dilate très légèrement la maille suivant les axes $\vec{a}$ et $\vec{c}$, ce qui réduit légèrement la déformation orthorhombique par rapport à la maille quadratique, comme cela a déjà pu être remarqué (58), ici le rapport b/a passe de 1,015 à 1,012.

L'analogie structurale des deux composés est encore confirmée par l'étude comparative de la répartition des intensités des réflexions de la phase orthorhombique de $PbNb_2O_6$ et de la phase orthorhombique de $Pb_{0,7}Ba_{0,3}Nb_2O_6$.

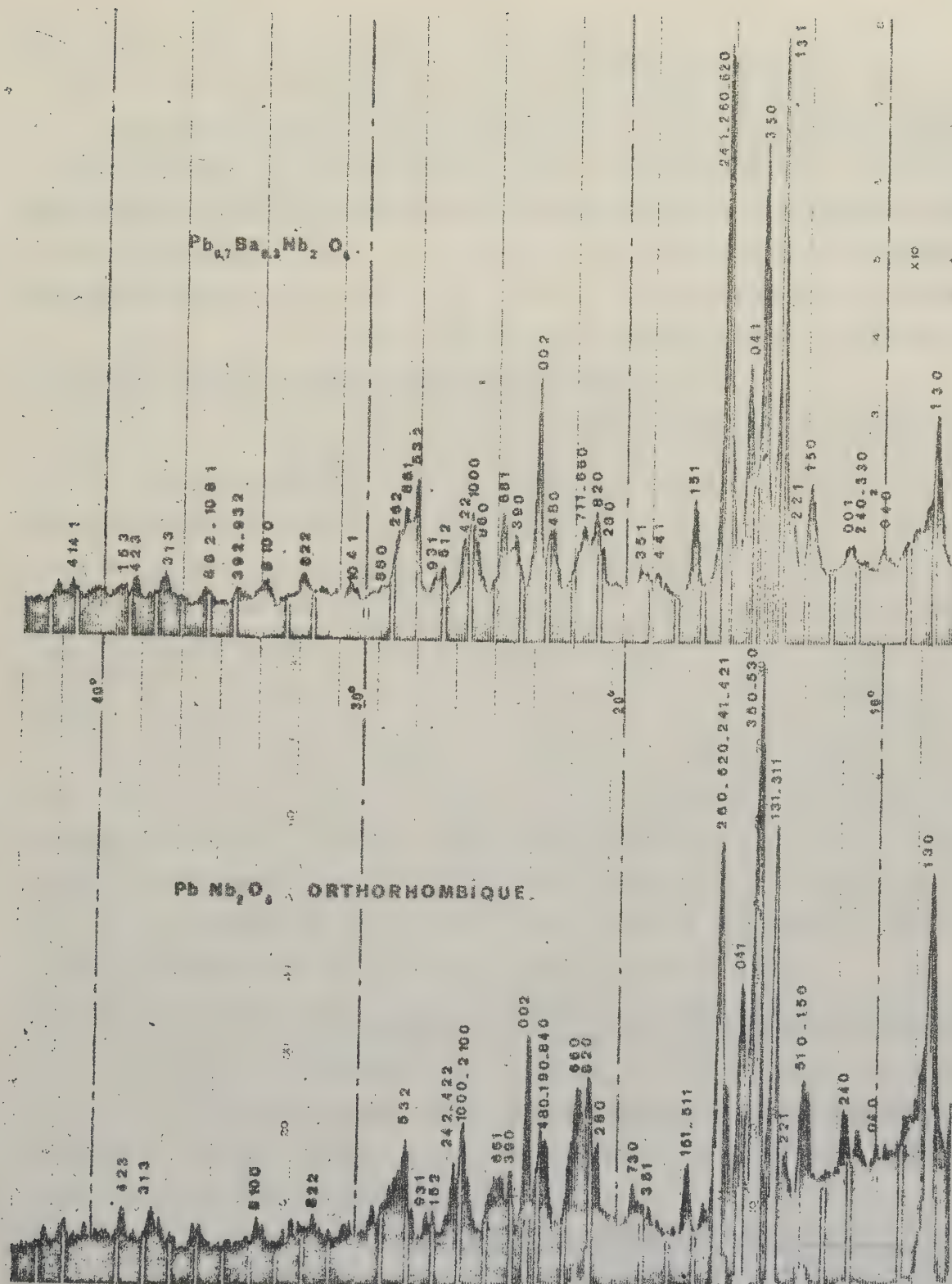


Figure 28 - Diagrammes de Debye-Scherrer de PbNb_2O_6 orthorhombique
et de $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Dans le domaine qui nous intéresse ici, la solution solide $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ se forme par simple substitution de 3Pb^{++} par 3Ba^{++} , (par groupement formulaire) à partir du métaniobate de plomb orthorhombique.

Dans la maille ($a=17.65 \text{ \AA}$, $b=17.91 \text{ \AA}$, $c=3.895 \text{ \AA}$), 3Ba^{++} se sont insérés statistiquement dans les 8 cavités pentagonales; l'effet de stabilisation de la structure, qui en découle peut être interprété le plus simplement, en attribuant au Ba^{++} ($r=1.35 \text{ \AA}$) une fonction de remplissage des sites pentagonaux plus convenable qu'avec Pb^{++} ($r=1.21 \text{ \AA}$).

Le calcul des distances interatomiques Pb-O et Pb-Ba-O dans la structure de $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ permet en effet d'évaluer l'ordre de grandeur de la taille des sites tétragonaux et pentagonaux: leurs rayons moyens approximatifs seraient respectivement de $1.30 \text{ \AA}$ et de $1.60 \text{ \AA}$.

Nous devons souligner que la simple extrapolation de nos résultats dans le cas de composés comparables (par exemple: SrNb_2O_6 et la solution solide $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$) s'avère délicate. Il était en effet admis jusqu'à présent que ni SrNb_2O_6 , ni BaNb_2O_6 ne possédaient de forme du type bronze de tungstène: dans le premier cas, on aurait pu penser que Sr^{++} ($1.13 \text{ \AA}$) était trop petit par rapport aux dimensions des cavités pentagonales, tandis que dans le second cas Ba^{++} était trop volumineux pour être inséré dans les cavités tétragonales (chapitre III-2-7); néanmoins, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (pour $0.1 < x < 0.7$) semble facilement cristalliser sous la forme bronze de tungstène (9) ce qui pourrait s'interpréter comme un remplissage pondéré de Sr^{++} dans les cavités tétragonales et de Ba^{++} dans les cavités pentagonales.

Or, un résultat récent (59) mettant en évidence l'existence d'une forme type bronze de tungstène pour SrNb_2O_6 montre bien que le seul fait de considérer un empilement de volumes sphériques rigides est insuffisant. Les ions A^{++} qui interviennent dans les structures des composés $\text{A}^{++}\text{Nb}_2\text{O}_6$ figurent en effet parmi ceux dont les polarisabilités sont les plus importantes :

	Polarisabilité ($\times 10^{-24} \text{ cm}^3$)
Sr^{++}	1.42
Ba^{++}	1.69
Pb^{++}	3.6
O^{2-}	3.

d'après
BOTTCHER, FAJANS
et
HEYDWEILLER (60).

Il est certain que l'influence de ce facteur ne peut qu'élargir les possibilités d'existence d'une phase de type bronze de tungstène des composés ANb_2O_6 . Les méthodes de préparation (notamment, les traitements thermiques) peuvent jouer un rôle fondamental quant à la stabilisation de telles structures.

IV-2 - Le polymorphisme du métaniobate de plomb.

Le métaniobate de plomb existe sous trois variétés polymorphes que nous distinguerons en fonction de la symétrie de leurs mailles: Rhomboédrique, quadratique et orthorhombique.

L'existence d'une quatrième variété cubique, de type pyrochlore (29)(61) qui se formerait à basse température, ne doit pas être retenue puisque comme nous l'avons montré (Chapitre II-2-1) il s'agit en fait du composé $2\text{PbO} \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$. Il s'est avéré assez délicat de bien préciser les conditions d'existence des trois phases qui peuvent varier considérablement en fonction de la méthode de préparation du composé. La méconnaissance de cet aspect particulier du polymorphisme a parfois gêné l'interprétation des mesures physiques de certains chercheurs. Nous tenterons donc, d'abord de situer ce problème aussi complètement que possible en fonction de nos résultats, ensuite seulement nous exposerons notre travail sur les caractéristiques structurales des transitions.

IV-2-1 - Influence des méthodes de préparation sur l'existence des 3 phases.

Nous définirons essentiellement l'influence du traitement thermique sur la formation et sur les transitions du composé à partir des oxydes Nb_2O_5 et PbO de haute pureté.

La présence de faibles quantités d'impuretés : 1 à 2% de TiO_2 ou ZrO_2 , 5% de BaCO_3 , peuvent en effet avoir une grande influence sur le polymorphisme du composé en élargissant les domaines d'existence et la stabilité des phases dont la structure est de type bronze de tungstène, au dépend de la phase rhomboédrique.

a - Chauffage des oxydes.

La phase rhomboédrique commence à se former à partir de 550°C environ et reste stable jusqu'à une température approximative de 1250°C. Cette température n'est pas très bien définie, elle varie de 1230° à 1287°C selon les auteurs (3) (4). La phase quadratique est stable de 1250°C jusqu'à la fusion congruente du composé à 1343°C.

b - Refroidissement du composé à partir de la phase liquide.

La phase quadratique persiste à l'état métastable jusqu'à la température de Curie (570°C); alors apparaît la phase orthorhombique jusqu'à la température ordinaire. Mais cette phase orthorhombique reste toujours métastable (elle ne possède pas de domaine de stabilité dans le diagramme binaire $\text{PbO-Nb}_2\text{O}_5$) (4). La phase orthorhombique a tendance à se transformer irréversiblement en phase rhomboédrique et cela d'autant plus facilement que la durée du palier de chauffage à haute température (>1343°) a été courte. De toute manière, la transformation s'opère après un ou plusieurs chauffages à 700°C (4).

c - Refroidissement du composé chauffé à des températures inférieures à 1343°C (voir Chapitre II-2-1).

Par retour à la température ordinaire, on obtient en général un mélange des phases rhomboédrique et orthorhombique avec prédominance de la première, sauf si l'échantillon a été chauffé autour de 1250-1300°C, ou si la durée du palier a été prolongée plusieurs dizaines d'heures: dans ces derniers cas, la phase orthorhombique peut être pure, ou du moins exister en quantité plus importante dans le mélange; mais sa stabilité dans le temps peut être très variable. Par rapport à certains auteurs (4) celle-ci nous semble surestimée.

Nous avons en effet, observé des transformations spontanées à température ordinaire, de la phase orthorhombique vers la phase rhomboédrique après quelques jours ou quelques semaines pour des échantillons chauffés à 1300°C pendant une dizaine d'heures (62) (63). Par contre, les céramiques chauffées à 1300°C pendant plus de 24 heures sont restées sous la forme orthorhombique depuis 1964.

Lors du refroidissement, nous ne savons pas si c'est la phase quadratique haute température qui se transforme directement en phase rhomboédrique ($Q \rightarrow R$), ou s'il y a formation transitoire de la phase orthorhombique ($Q \rightarrow O \rightarrow R$).

La présence fréquente d'un mélange des deux formes (O) et (R) nous laisse penser que la simultanéité des deux processus est probable.

Notons que les résultats obtenus par ROTH (4) lorsque les traitements thermiques ont été effectués en tube de platine scellé ne diffèrent pratiquement pas de ceux observés par chauffage à l'air.

IV-2-2 - Définition structurale des trois variétés polymorphes.

La structure de la phase rhomboédrique a été directement déterminée (chapitre III-1). Celle de la phase orthorhombique a été assimilée à la structure de $Pb_{0.7}Ba_{0.3}Nb_2O_6$ (chapitres III-2 et IV-1).

Quant à la phase quadratique, nous avons déjà vu quelle était sa parenté structurale avec la phase orthorhombique. En nous basant sur ces analogies, nous tenterons de décrire le contenu de la maille quadratique, en insistant, bien entendu, sur le fait que les coordonnées atomiques auxquelles nous aboutirons ne peuvent être qu'approximatives.

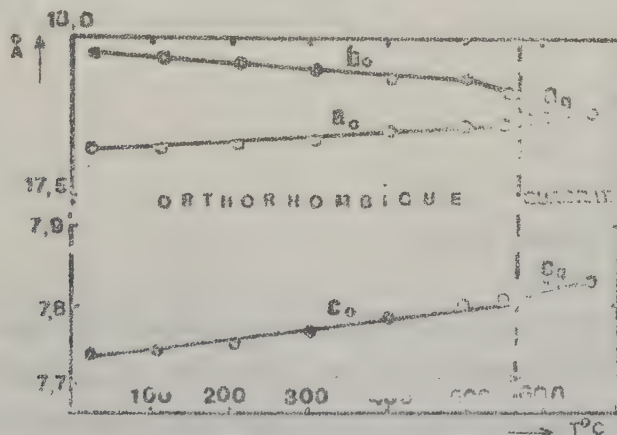


Fig. 29. Variation des paramètres de $PbNb_2O_6$ en fonction de la température (16)

La variation des paramètres de maille de ces deux phases en fonction de la température a été étudiée par FRANCONBE et LEWIS (5) puis corrigée par SUBBARAO (16) (figure 29). De ces auteurs nous retiendrons la détermination des paramètres de la maille quadratique :

$$\begin{aligned} a_q &= 12.46 \text{ \AA} \\ c_q &= 3.907 \text{ \AA} \end{aligned}$$

et le fait que le diagramme de poudre Debye-Scherrer très proche de celui de la phase orthorhombique est caractéristique d'une structure du type bronze de tungstène (54).

Or la maille orthorhombique peut être considérée comme pseudo-quadratique ($a_o \approx 17.8 \text{ \AA}$, $c_o \approx 3.90 \text{ \AA}$) dérivant d'une maille quadratique ($a'_q \approx \frac{a_o \sqrt{2}}{2} \approx 12.57 \text{ \AA}$ et $c'_q \approx 3.90 \text{ \AA}$) dont l'orientation et la symétrie ont déjà été précisées (figure 16) (chapitre III-2-4).

L'assimilation entre cette maille quadratique (a'_q , c'_q), déduite de la phase orthorhombique, et la maille quadratique réelle (a_q , c_q) peut nous conduire à une description de cette dernière dans le groupe $P4/m \text{ b m}$.

a - Les positions des atomes de plomb ont été définies selon la combinaison $(2a) + (4g)$ (chapitre III-2-4).

b - En ce qui concerne les dix atomes de niobium de la maille quadratique, seules les 4 combinaisons suivantes sont possibles dans le groupe $P 4/m \text{ b m}$:

- 1°) $2b + 8j$
- 2°) $2c + 8j$
- 3°) $2b + 4h1 + 4h2$
- 4°) $2c + 4h1 + 4h2$

- Les sites $2b$ ($0 \ 0 \ 1/2$) et $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ sont à exclure puisque leurs projections sur (001) sont identiques à celles des sites $2a$ contenant déjà du plomb. Nous aurions alors une distance $Pb-Nb$ suivant $\vec{c}$ inférieure à $2 \text{ \AA}$ structuralement impossible.

- Nous éliminons également une hypothèse de répartition du niobium dans les sites $(4h)$ [$(x \ 1/2 + x \ 1/2)$, $(\bar{x} \ 1/2 - x \ 1/2)$, $(1/2 + x \ \bar{x} \ 1/2)$ et $(1/2 - x \ x \ 1/2)$] situés sur les miroirs vrais du groupe $P 4/m \text{ b m}$ qui sont confondus avec les plans (X, Z) et (Y, Z) de la maille orthorhombique (figure 16); en effet, aucun

est assimilable au niobium d'appartenance α ou β , d'où la section expérimentale de densité électronique (2 1/2) (figure III, 1) est $\times 40$. Toute la structure $(20) \times (8)$ est donc à retenir pour attribuer les 5 atomes de niobium. Les 5 atomes de plomb et les 10 atomes de niobium sont répartis dans les positions suivantes de la maille pseudocubique du plomb.

P 4/m b m :

6 sites (Pb)	{	2a	(0 0 0) (1/2 1/2 1/2)	
		4g	$(x, x+1/2, 0)$ $(\bar{x}, 1/2-x, 0)$ $(x, 1/2, \bar{x}, 0)$ $(1/2-x, x, 0)$	
10 sites (Nb)	{	2c	$(0, 1/2, 1/2)$ $(1/2, 0, 1/2)$ $(x, x, 1/2)$ $(\bar{x}, \bar{y}, 1/2)$ $(\bar{y}, x, 1/2)$ $(y, \bar{x}, 1/2)$ $(1/2, 1/2-y, 1/2)$ $(1/2-x, 1/2-y, 1/2)$ $(1/2-y, 1/2-x, 1/2)$ $(1/2, y, 1/2+x, 1/2)$	
		8j		

Il nous semble intéressant d'évaluer numériquement ces positions, par comparaison avec celles directement transposées de la structure orthorhombique. Le passage des coordonnées (x, y) de la maille orthorhombique à celles (x', y') de la maille pseudo-cubique est réalisé à partir des équations de transformation :

$$x' = X - Y + 0,5$$

$$y' = X + Y$$

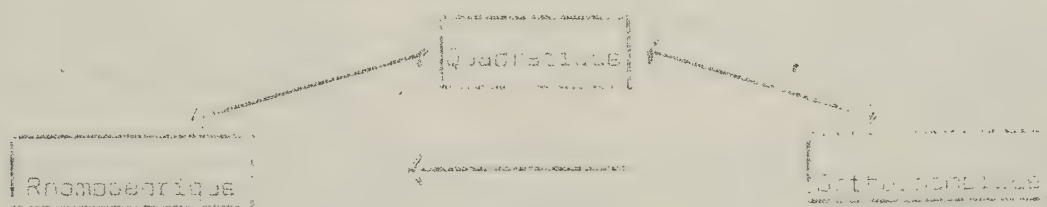
Dans le tableau XII, nous comparons les coordonnées (x', y') qu'auraient les atomes dans la structure orthorhombique aux coordonnées (x, y) qu'ils peuvent avoir dans la maille quadratique, lorsque nous changeons de symétrie.

Les quantités $\Delta x = |x - x'|$ et $\Delta y = |y - y'|$ indiquent donc approximativement les déplacements atomiques (en fraction de bord de maille) qui doivent s'opérer lors de la transition orthorhombique $\rightarrow$ quadratique.

IV-2-3 - Etude des transitions.

a- Dérivation des transitions.

L'existence et la stabilité par rapport les transitions, les transformations survenant entre elles, ainsi que les observations réalisées lors de l'étude des conditions de préparation du composé (chapitre IV-2-1), permettent de résumer les transitions suivantes :



- Rhomboédrique $\longleftrightarrow$ Quadratique. Située vers 1250°C lorsqu'on chauffe le composé. La température de cette transformation est inférieure lorsqu'on refroidit la phase quadratique. Cette transition est réversible.
- Quadratique $\longleftrightarrow$ Orthonorhombique. Encore réversible, la restructuration se fait à la température bien déterminée au point de Curie (570°C). Il y a modification d'une forme paraélectrique (quadratique) en forme ferroélectrique (orthorhombique).
- Orthonorhombique $\rightarrow$ Rhomboédrique. Son caractère d'irréversibilité est bien affirmé. La transformation se fait plus ou moins spontanément à la température ordinaire, et elle est toujours favorisée par une élévation de température.

b- Aspect struct. par les transitions.

La description quantitative des trois variétés (figure 30) nous permet de préciser les points relatifs :

- à la réorganisation structurale par modification d'un même type ou par passage d'un type de structure à un autre type.
- aux changements de symétrie.
- à la coordinence et aux distances interatomiques.

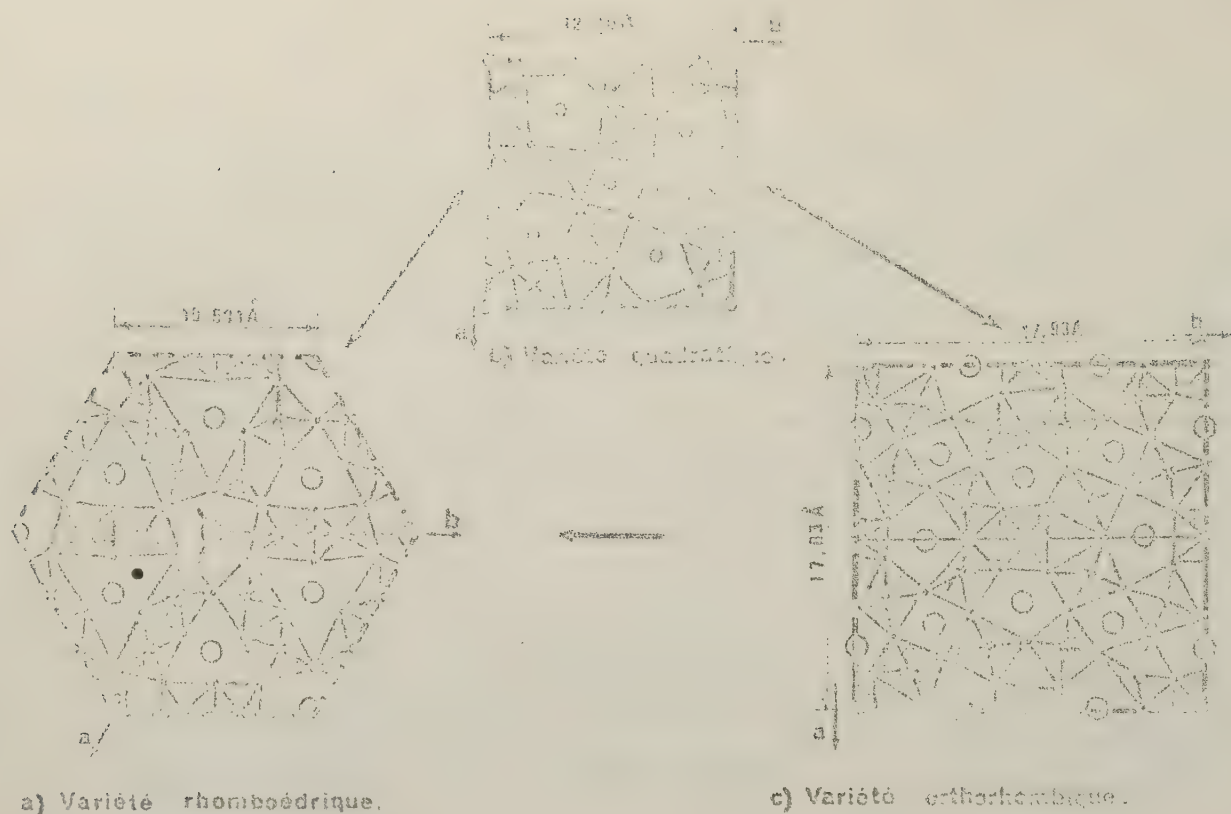


Fig. 30 - POLYMORPHISME DE $\text{Pb Nb}_2 \text{O}_6$

Les formes tétraédrique et orthorhombique sont rattachées, par analogie, au type groupé de tungstène. La parenté de la forme rhomboédrique avec le type perovskite n'est pas évidente à première vue. Néanmoins, et comme nous le précisons (chapitre IV-4), il est toujours possible de rattacher les trois structures au type perovskite, si on retient comme élément de base l'octaèdre NbO_6 ; les déformations par rapport à ce type sont essentiellement du type déformation des octaèdres entre eux.

Les conditions d'environnement octaédrique du niobium par l'oxygène sont géométriquement caractérisées par la valeur du rapport $p = r_{\text{Nb}} / r_{\text{O}} = 0.89 / 1.36 = 0.51$, qui est bien compris entre les limites critiques de l'hexacoordination ($0.414 < p < 0.732$). Notons tout de même que la valeur relativement faible de p a pu suggérer à des auteurs (64) une certaine instabilité de l'octaèdre, permettant entre autres d'expliquer un léger décentrage de Nb^{5+} dans ce site octaédrique, c'est-à-dire

l'apparition de liaisons O-Nb-O légèrement coudées. Il est vraisemblable que les raies de surstructure de très faible intensité, suivant la direction $\vec{c}$, de $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ sont imputables à ce type de déformation.

L'organisation de ces octaèdres entre eux ne varie pas lors de la transition quadratique $\leftrightarrow$ orthorhombique. Par contre, il y a un remaniement important de cette charpente dans les transitions quadratique $\leftrightarrow$ rhomboédrique et orthorhombique $\rightarrow$ rhomboédrique, les octaèdres NbO_6 venant alors se lier par paires en mettant en commun une arête dans les plans (001).

Ce réarrangement des liaisons entre octaèdres a une conséquence directe sur le nombre et la géométrie des sites susceptibles d'accueillir les atomes de plomb; nous rassemblons ces résultats dans le tableau suivant :

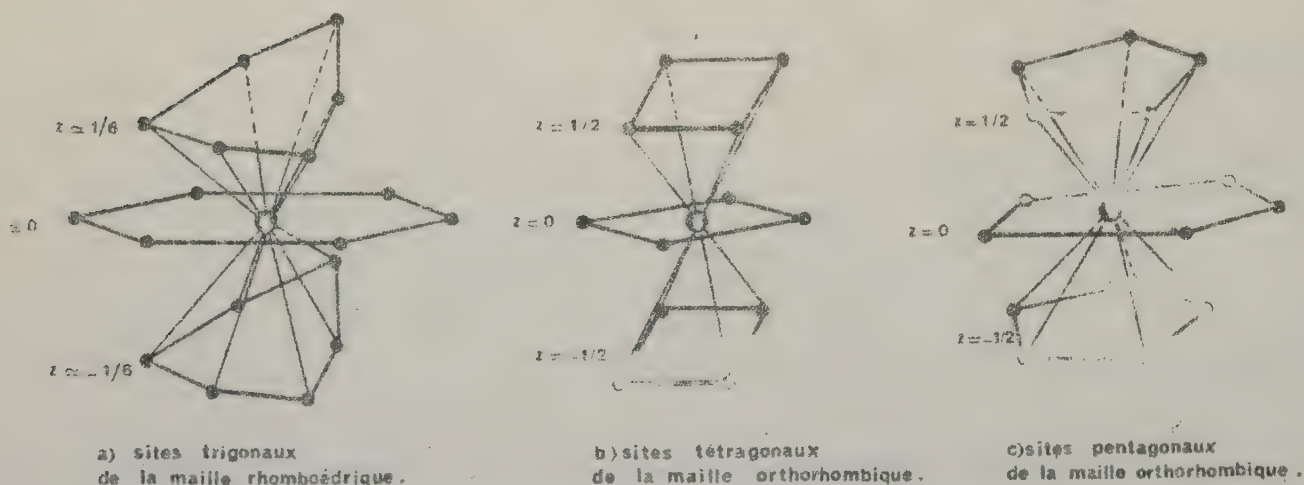
	Maille rhomboédrique	Maille quadratique	Maille orthorhombique
Dénombrement des sites (Symétrie suivant une section (001))	9 sites sensiblement équivalents. (Trigonaux)	4 sites (pentagonaux) 2 sites (tétragonaux) 4 sites (trigonaux)	8 sites (pentagonaux) 4 sites (tétragonaux) 8 sites (trigonaux)
Remplissage par les atomes lourds.	Simple bijection entre les 9Pb et les 9 sites.	5Pb ⁺⁺ répartis dans les 4 sites pentagonaux et les 2 sites tétragonaux; les 4 sites trigonaux toujours vides.	10Pb ⁺⁺ répartis dans les 8 sites pentagonaux et les 4 sites tétragonaux; les 8 sites trigonaux toujours vides.

Si nous remarquons que d'une part, la répartition spatiale des sites de la structure rhomboédrique est mieux équilibrée (absence de sites vides), d'autre part que la tendance pour Pb^{++} de former des liaisons dirigées, de symétrie trigonale (comme dans PbO ou Pb_3O_4 [65]) s'accorde mieux avec la symétrie ternaire des sites de la structure rhomboédrique, nous trouvons deux raisons complémentaires favorisant la stabilité structurale de la phase rhomboédrique.

Notons que le calcul du rapport entre le volume occupé par les ions d'une maille et le volume de la maille, montre que la compacité (C) est sensiblement la même dans les 3 variétés (C=0.65).

Au point de vue évolution de symétrie des mailles, la transition quadratique ($P 4/m \bar{b} m$) $\longleftrightarrow$ orthorhombique ($C m 2 m$) présente un intérêt particulier. En effet, nous passons du groupe $P 4/m \bar{b} m$ à un de ses sous-groupes $C m 2 m$ par suppression des miroirs vrais et des plans de glissement parallèlement à la direction $\vec{b}$ de la maille orthorhombique. Le comportement des axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$, identique dans la phase haute température, se différencie au Point de CURIE: à la naissance de cette dissymétrie est liée l'apparition de la ferroélectricité suivant l'axe $\vec{b}$ dans la phase orthorhombique basse température.

La coordination du plomb peut être décrite par les représentations de ses sites. Les schémas ci-dessous (figure 31) résultent du calcul des distances interatomiques (appendices III et V).



● Pb

○ O

Fig. 31 . Cavités contenant Pb dans les structures de $PbNb_2O_6$.

Dans les cavités trigonales de la maille rhomboédrique, 12 oxygènes (6 pour $z=1/6$ et 6 pour $z=-1/6$) sont situés à une distance moyenne du plomb de $2.7 \text{ \AA}$. Les 6 autres oxygènes dans le même plan que le plomb sont légèrement plus éloignés (environ $3 \text{ \AA}$).

Dans les cavités tétraogonales de la maille orthorhombique, nous pouvons situer 4 oxygènes dans le plan $z=1/2$, 4 dans le plan du plomb et 4 autres dans le plan $z=-1/2$. Ces 12 oxygènes se placent à des distances comparables dont la valeur moyenne est environ $2.8 \text{ \AA}$.

Dans les cavités pentagonales de la maille orthorhombique enfin, 5 oxygènes placés dans le plan $z=1/2$ et 5 dans le plan $z=-1/2$ sont à une distance moyenne du plomb ($z=0$) d'environ $2.9 \text{ \AA}$; dans le plan $z=0$, 5 autres oxygènes se situent entre 2.7 et $3.5 \text{ \AA}$.

Si nous adoptons comme GOLDSMITH (66) pour somme des rayons covalents Pb-O $2.34 \text{ \AA}$ et pour somme des rayons ioniques (corrigés pour une coordination 12) $2.76 \text{ \AA}$, nous sommes amenés à rejeter l'hypothèse d'une covalence prépondérante dans les trois types de cavités. La précision obtenue sur les coordonnées des atomes d'oxygène ne nous permet pas d'interpréter les variations des distances Pb-O dans les 3 phases.

Nous n'observons pas non plus de différence significative dans l'évaluation des distances Nb-O qui, dans tous les cas restent comprises entre 1.90 et $2.15 \text{ \AA}$, c'est-à-dire proches de la somme des rayons ioniques théoriques (67).

Par contre, en ce qui concerne les distances Nb-Nb, si elles sont de deux ordres pour la variété rhomboédrique: $3.22 \text{ \AA}$ et $3.60 \text{ \AA}$ ces distances deviennent légèrement plus grandes dans la variété orthorhombique (autour de $3.70 \text{ \AA}$) et surtout sont semblables entre elles. Ce fait qui nous semble essentiel est à la base de notre mise en évidence de la réorganisation des octaèdres NbO_6 dans les transitions quadratique $\longleftrightarrow$ rhomboédrique et orthorhombique $\rightarrow$ rhomboédrique.

Les précisions atteintes sur les déterminations des coordonnées du niobium (caractérisées par les écarts-types des tableaux V et X) devraient garantir ce résultat.

L'interprétation de ce passage d'une structure métastable à octaèdres d'oxygène liés par leurs sommets vers une structure plus stable où les octaèdres sont liés par paires avec mise en commun d'une arête, soulève des difficultés si on ne tient compte que de la répulsion coulombienne des ions Nb^{+5} . En effet, la 3ème règle de PAULING (67) énoncée en 1929, prévoit que dans les composés ioniques : *"L'existence de côtés communs à deux polyèdres d'anions diminue la stabilité d'une phase cristalline"*.

Bien vérifiée pour des cations de petite taille et de faible coordinence tel que Si^{+4} ($r=0.41 \text{ \AA}$) cette règle est mise en défaut, par exemple avec les oxydes de Ti^{+4} ($r=0.68 \text{ \AA}$); en effet, le rutile qui possède des octaèdres TiO_6 liés par des arêtes est plus stable que la brookite, ou l'anatase, dans lesquels les octaèdres sont liés par leurs sommets (68). Dans notre cas, la présence de plomb entre les octaèdres NbO_6 ne peut que favoriser le caractère de covalence des liaisons, ce qui nous écarte encore des conditions d'application de la Règle de PAULING. Ce caractère de covalence partiel est concrétisé par le calcul des distances O-O dont la très grande majorité reste assez nettement inférieure à $2.80 \text{ \AA}$, somme des rayons ioniques théoriques. Une étude qualitative de MEGAW (69) (70) sur le rôle non négligeable que pourrait avoir le caractère homopolaire des liaisons dans l'origine de la ferroélectricité de certains perovskites, puis les travaux de SCHULMAN et SUGANO (71) qui ont abouti à la mise en évidence d'effets de covalence dans un cristal de $K Ni F_3$ de type perovskite, ont ouvert la voie à une généralisation sur l'existence d'une contribution de covalence dans le cas des structures où interviennent les éléments de transition.

BLASSE (72) a particulièrement étudié les possibilités d'interaction entre les ions de transition dans les structures de leurs oxydes; il a montré que l'on devait s'attendre à avoir un degré de covalence croissant dans la série np^6 : Sb^{+5} , Ta^{+5} , Nb^{+5} . La configuration électronique de Nb^{+5} ($3d^{10}$, $4s^2$, $4p^6$) permettrait de prévoir un recouvrement non négligeable entre les orbitales t_{2g} des ions Nb^{+5} représentés (ainsi que les orbitales p de O^{2-}) figure 32.

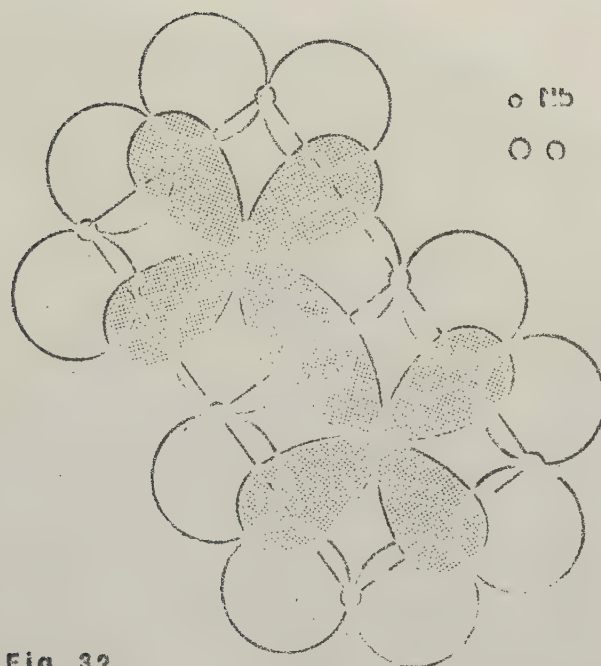


Fig. 32 -
Distribution des densités ρ de Pb et de O.

Cet effet de covalence semble avoir été largement sous-estimé jusqu'alors dans la description des liaisons intervenant dans les oxydes des métaux de transition.

Nous verrons (chapitre IV-4) que d'autres oxydes mixtes du niobium pentavalent, de type A Nb_2O_5 , adoptent une charpente octaédrique comparable à celle que nous avons proposée pour $PbNb_2O_6$.

IV-3 - Remarques sur l'évolution des structures dans le système $PbO-Nb_2O_5$.

Reprenons le diagramme binaire $PbO-Nb_2O_5$ (chapitre II-2-1) en tentant de faire ressortir les domaines de stabilité des types de structure compte tenu des connaissances actuelles.

La répartition de ces domaines est assez remarquable, (figure 33).

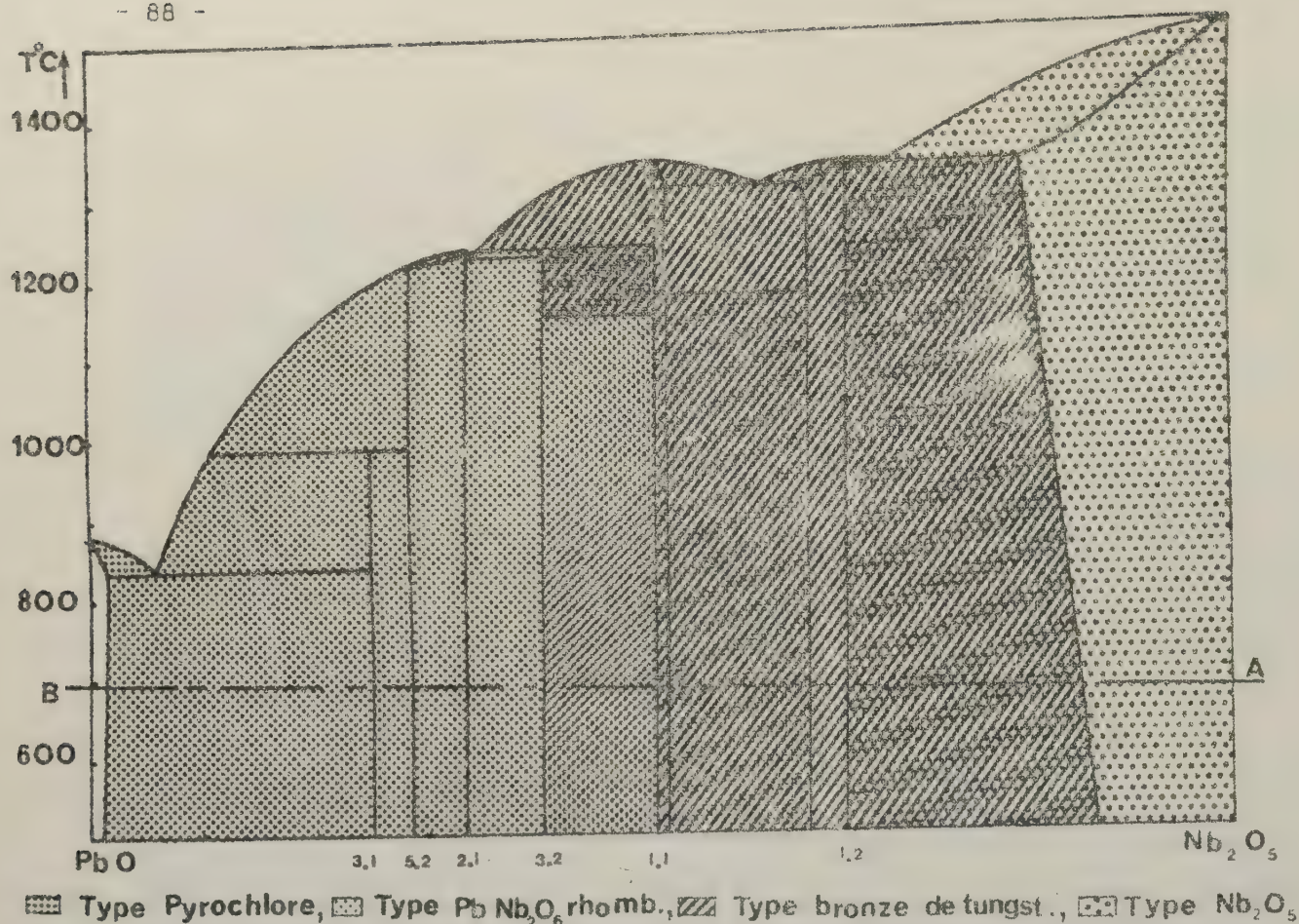


Fig. 33.

Si nous admettons que les composés $3\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, $5\text{PbO}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$, $2\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ et $3\text{PbO}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$ ont été identifiés (4) comme appartenant au type pyrochlore; dans tous les domaines pour lesquels la composition en PbO est plus riche qu'en Nb_2O_5 (sauf pour une température supérieure à 1233°C) nous trouvons le type pyrochlore. Ces quatre composés dont les symétries des mailles sont respectivement : pseudo-quadratique, rhomboédrique, rhomboédrique et cubique, ne donneraient entre eux une zone de solution solide (d'ailleurs totale) qu'entre $5\text{PbO}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$ et $2\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$.

De part et d'autre du composé 1-1, pour un écart de composition $< 3\text{PbO}-2\text{Nb}_2\text{O}_5, \text{PbO}-2\text{Nb}_2\text{O}_5 >$ et au-dessous de 1175°C , les domaines comprennent la phase PbNb_2O_6 rhomboédrique; au-dessus de cette température, ce sont des phases du type bronze de tungstène qui sont stables.

Le composé $\text{PbO}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$ (dont la maille est d'ailleurs mal définie) serait du type bronze de tungstène (4). Quant à Nb_2O_5 , la variété (H) haute température, qui possède une structure de symétrie monoclinique a été déterminée par S. ANDERSON (19) (figure 34).

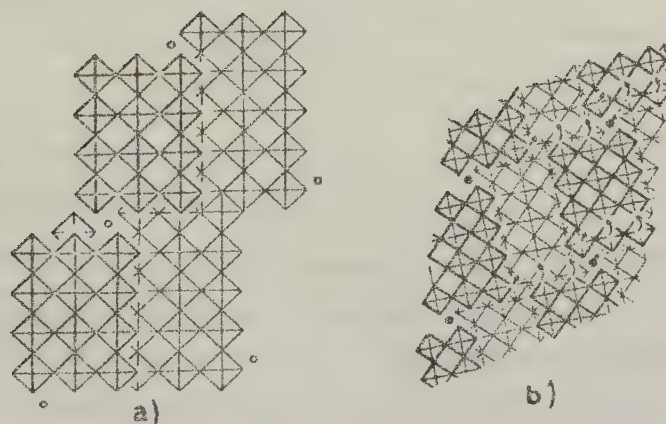


Fig.34 _ STRUCTURE de Nb_2O_5 (H) , d'après [19] .

Cette structure est constituée de blocs d'octaèdres NbO_6 (3x4), (figure 34(a)), dans lesquels les octaèdres sont liés entre eux par leurs sommets; ces blocs sont eux-mêmes reliés les uns aux autres avec mise en commun d'arêtes.

Dans le diagramme binaire $\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, le type bronze de tungstène apparaît dans les domaines correspondant aux compositions approximatives (en % molaire de Nb_2O_5) comprises entre 50% et 85%. Pour les régions plus riches en Nb_2O_5 l'influence de la structure de Nb_2O_5 devient prépondérante.

L'existence d'un domaine relativement étendu de solution solide de PbO dans Nb_2O_5 pourrait s'interpréter comme une distribution de PbO entre les blocs d'octaèdres qui constituent le réseau de Nb_2O_5 (H).

Si les connaissances sur la structure de Nb_2O_5 (H) sont assez précises (la maille monoclinique a pour paramètres $a=21.08 \text{ \AA}$, $b=3.823 \text{ \AA}$, $c=19.33 \text{ \AA}$, $\beta=119^\circ 48'$) (4) (20) (73) il n'en est pas de même de la structure du composé $\text{PbO}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$ qui pose des problèmes non entièrement résolus. Une isostructure hypothétique avec d'autres composés (74) (75); $\text{BaO}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{BaO}-2\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{SrO}-2\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{CaO}-2\text{Ta}_2\text{O}_5$ montre l'intérêt qu'il y aurait à préciser plusieurs de ces structures. De manière à mettre en évidence les écarts existant par rapport aux composés A_2O_6 de type bronze de tungstène, ces composés $\text{A}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_5$ peuvent s'écrire $\text{A}_{0.545}\text{B}_{2.18}\text{O}_6$. Dans le cas de $\text{Ba}_{0.545}\text{Ta}_{2.18}\text{O}_6$, M. GASPERIN (75) a été amenée à étudier dans la maille qui contient 10 groupements formulaires la répartition des 5.45Ba et 1.8Ta (en excès par rapport aux sites octaédriques toujours occupés par 20Ta). Cet auteur aboutit à la distribution suivante :

- 4.45Ba + 1.8Ta dans les 8 cavités pentagonales,
- 1Ba dans les 4 cavités tétraogonales,

dont l'interprétation n'est évidemment pas simple.

Ces résultats, ainsi que les analogies existant avec la maille du métaniobate de plomb

$\text{PbO}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$
$\text{Pb}_{0.545} \text{Nb}_{2.18}\text{O}_6$	$\text{Pb} \text{Nb}_2\text{O}_6$
Pseudo-quadratique par indicage approxi- matif du diagramme de poudre (4). $a \approx 12.44 \text{ \AA}$ $c \approx 3.94 \text{ \AA}$	orthorhombique: pseudo-quadratique $a \approx 12.46 \text{ \AA}$ $c \approx 3.90 \text{ \AA}$

pourraient inciter à une étude structurale de $\text{PbO}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$.

La considération du diagramme binaire $\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ (figure 33) conduit à suivre l'évolution des types de structure, suivant une isotherme (A B par exemple); lorsqu'on augmente la proportion relative de PbO par rapport à Nb_2O_5 , nous obtenons :

Type Nb_2O_5 (H) $\rightarrow$ Type bronze de tungstène $\rightarrow$ Type PbNb_2O_6 (rhomboédrique et orthorhombique) $\rightarrow$ Type pyrochlore.

Pour des compositions plus riches en PbO qu'en Nb₂O₅ apparaissent les composés 3PbO-Nb₂O₅, 5PbO-2Nb₂O₅, 2PbO-Nb₂O₅ et 3PbO-2Nb₂O₅, de type pyrochlore. Nous avons déjà remarqué (chapitre II-2-1) la formation extrêmement aisée du composé 3PbO-2Nb₂O₅.

En tenant compte des valences qui nous intéressent ici (A⁺⁺ et B⁺⁵) la structure pyrochlore idéale répond à la formule A₂B₂O₇; nous tenterons tout d'abord d'établir une comparaison structurale entre la pseudo-maille cubique du composé 2PbO-Nb₂O₅ (Pb₂Nb₂O₇) et la maille rhomboédrique de PbNb₂O₆. Ensuite seulement nous examinerons les corrélations structurales qui peuvent être envisagées entre les composés 3/1, 5/2, 3/2 et 2/1.

a - Structures de Pb₂Nb₂O₇ et de PbNb₂O₆ rhomboédriques.

Une comparaison directe entre la structure du type pyrochlore, (telle que'elle a été décrite par JONA, SHIRANE et PEPINSKY (76) pour Cd₂Nb₂O₇) et celle de PbNb₂O₆ rhomboédrique n'est pas aisée.

Notons que l'isostructure de Cd₂Nb₂O₇ et de Pb₂Nb₂O₇ semble admise (76) (77).

Le schéma le plus représentatif de telles structures doit mettre en évidence les modes d'enchaînement des octaèdres NbO₆. Dans le cas du type pyrochlore c'est le plan (1 $\bar{1}$ 0) de la maille cubique qui contient ces éléments (figure 43); nous montrerons d'ailleurs sur cette figure (chapitre IV-4-2) comment cette structure dérive de celle plus simple correspondant au type fluorine.

Quant à la structure PbNb₂O₆ rhomboédrique, pour des raisons de commodité, nous en avons représenté jusqu'à maintenant la maille triple de symétrie hexagonale; de manière à pouvoir la comparer à une maille type pyrochlore nous sommes conduits à la décrire sous sa forme élémentaire rhomboédrique.

Les schémas de la figure 35 montrent le contenu de cette maille rhomboédrique pseudo-cubique (l=7.182 Å $\alpha=93^{\circ}57'$).

Ils mettent en évidence que les enchaînements entre octaèdres NbO₆ apparaissent, non pas dans le plan (1 $\bar{1}$ 0) de la maille cubique comme dans le type pyrochlore, mais dans le plan (2 2 2) de la maille pseudo-cubique (figure 35 (b)); ce plan (2 2 2) n'est autre que la section z=0.5 de la maille hexagonale.

Les différences essentielles entre la structure de Pb₂Nb₂O₇ et celle de PbNb₂O₆ rhomboédrique peuvent se résumer dans le tableau XII.

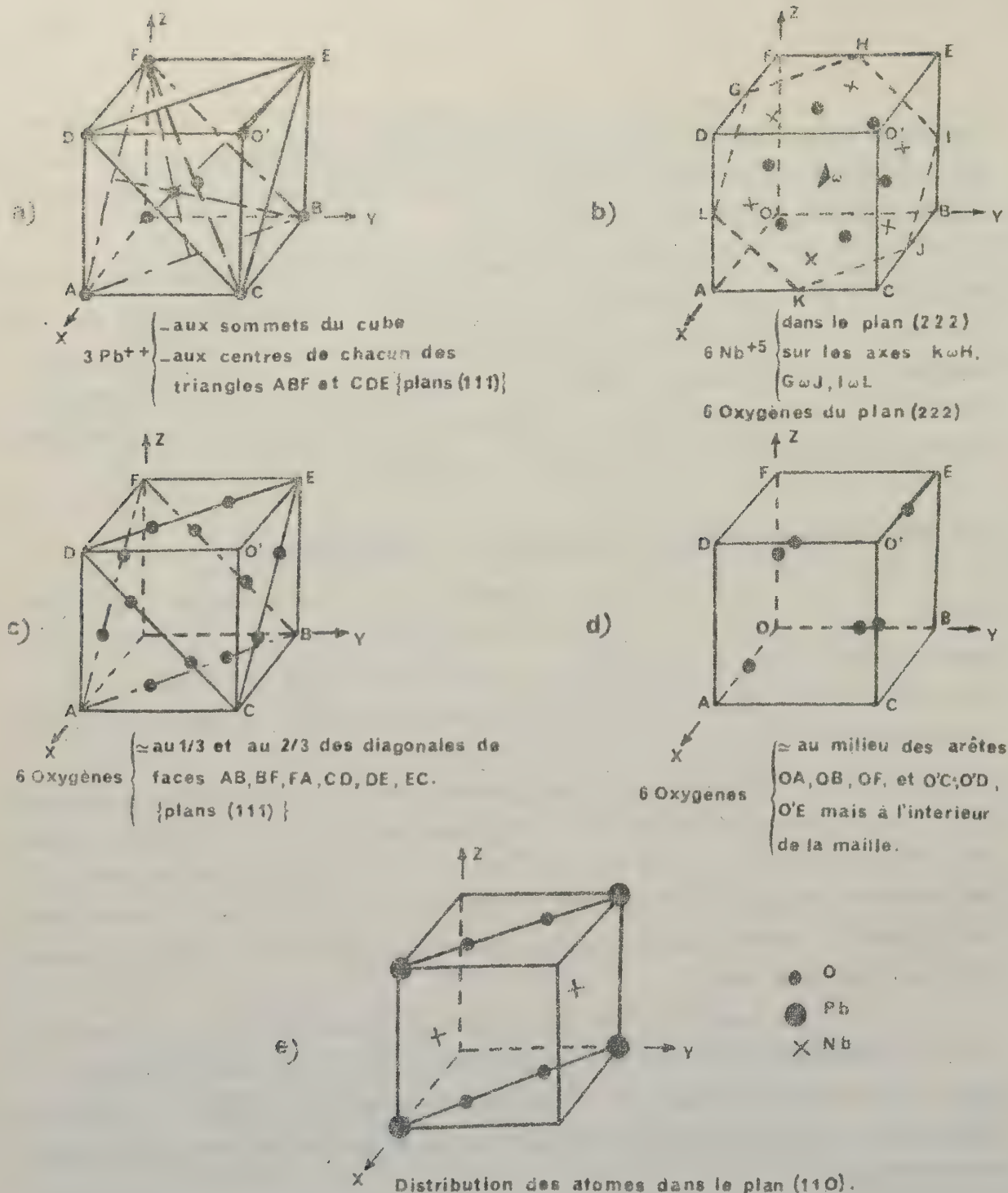


Fig. 35 - DESCRIPTION de la STRUCTURE de $\text{Pb Nb}_2 \text{O}_6$ rhomboédrique dans la maille rhomboédrique pseudo-cubique .
 $(l = 7.182 \text{ \AA} \quad \alpha = 93^\circ 57')$

	$Pb_2Nb_2O_7$ (type pyrochlore)	$PbNb_2O_6$ (rhomboédrique)
Paramètres des mailles	$l = 10.676 \text{ \AA}$ $\alpha = 88^\circ 44' (76)$	$l = 7.182 \text{ \AA}$ $\alpha = 93^\circ 57'$
Nombre de groupements formulaires	8	3
Mode d'enchaînement des octaèdres	par sommets	paires d'octaèdres à arête commune, liées par sommets.
Direction d'enchaîne- ment	$(1 \bar{1} 0)$	en couche suivant $(1 \bar{1} 1)$
Coordinance en oxygène $\left\{ \begin{array}{l} \text{de } Pb^{++} \\ \text{de } Nb^{+5} \end{array} \right.$	8 (dont 6 seulement sont liés également à Nb; les 2 autres sont liés à $2Pb^{++}$) 6	12 (tous ces oxygènes appartiennent aux octaèdres NbO_6). 6
Remplissage des sites par Pb^{++}	16 sites pour $16Pb^{++}$	3 sites pour $3Pb^{++}$
Liaisons des oxygènes	1 oxygène sur 7 n'est pas lié au niobium, mais uniquement au Plomb. Formule réelle $(Pb_2Nb_2O_{6.5})$	Tous entrent dans la formation de chaînes O-Nb-O

TABLEAU XII

b - Corrélations structurales entre les composés $2PbO.Nb_2O_5$ et $3PbO.2Nb_2O_5$.

Dès la découverte du composé $3PbO-2Nb_2O_5$ par COOK et JAFFE (78) (79), les analogies de structure et de formule entre $Pb_2Nb_2O_7$ et $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$ (cubique $a=10.56 \text{ \AA}$) ont été remarquées et interprétées comme un exemple de structure pyrochlore lacunaire (11).

Ce type lacunaire en plomb et en oxygène est théoriquement prévisible sur le plan structural; nous avons vu en effet qu'un oxygène sur sept, de même que le plomb n'intervenaient pas directement dans l'élaboration de la charpente NbO_6 .

Nous pouvons néanmoins nous étonner que deux composés structuralement si voisins ne forment pas entre eux de solutions solides (figure 33). Rappelons que $Pb_{1.5}Nb_{2.5}O_{6.5}$ apparaît comme composé transitoire se formant à basse température lors de nos préparations de $PbNb_2O_6$ (chapitre II-2-1).

c - Comparaison entre $Pb_2Nb_2O_7$ et les composés $5PbO-2Nb_2O_5$ et $3PbO-Nb_2O_5$.

Une simple étude comparative permet d'éclaircir les parentés entre ces trois composés, en effet :

$3PbO-Nb_2O_5$	$5PbO-2Nb_2O_5$	$2PbO-Nb_2O_5$
Pyrochlore pseudo-quadratique	Pyrochlore rhomboédrique	Pyrochlore rhomboédrique
$a=10.658 \text{ \AA}$	$a=10.709 \text{ \AA}$	$a=10.676 \text{ \AA}$
$c=10.824 \text{ \AA}$	$\alpha=88^\circ 14'$	$\alpha=88^\circ 44'$

Le fait que les composés $5PbO-2Nb_2O_5$ et $2PbO-Nb_2O_5$ donnent entre eux une solution solide totale renforce encore les arguments concernant leurs analogies. Ces considérations nous amènent à envisager pour le composé $5PbO-2Nb_2O_5$ un groupement formulaire $Pb_2Nb_{1.6}O_6$ qui reste compatible avec la structure pyrochlore-type quant à la disparition d'un oxygène sur 7 et à un remplissage complet de tous les sites de Pb^{++} ; mais alors le défaut en Nb^{+5} semble difficile à interpréter.

La même question reste posée, pour le composé $3PbO-Nb_2O_5$, qu'on pourrait écrire $Pb_{2.25}Nb_{1.5}O_6$, avec le problème supplémentaire de la répartition du plomb excédentaire par rapport au type pyrochlore.

IV-4 - Place du métaniobate de plomb dans la classification des oxydes mixtes.

Nous tenterons de situer les structures que nous avons étudiées par rapport à des structures d'oxydes mixtes comparables, de manière à mettre en évidence, soit leurs caractères spécifiques, soit leurs similitudes.

Nous rassemblerons tout d'abord les données bibliographiques concernant les structures des composés qui répondent aux types formulaires rencontrés, c'est-à-dire $A^{+2}B_2^{+5}O_6$ et $A^{+2}B_2^{+5}O_7$: à cet effet, nous ne ferons intervenir que les cations A^{+2} dont la valence +2 est bien affirmée, même si leur coordinence en oxygène est différente de celle du plomb puisque nous avons vu que les liaisons A-O, dans notre cas, n'étaient pas à la base même de la charpente des structures déterminées. Les cations répondant à cette condition appartiennent aux groupes II A (Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++}); VIII (Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++}); IB (Cu^{++}); IIB (Zn^{++} , Cd^{++}) et IVB (Sn^{++} , Pb^{++}).

En ce qui concerne les ions B^{+5} nous ne retiendrons que ceux dont la valence 5 est parfaitement stable, la coordinence octaédrique en oxygène toujours vérifiée et dont la configuration électronique externe est semblable à celle de Nb^{+5} , ($n p^6$) soient : Ta^{+5} et Sb^{+5} . Nous excluons V^{+5} dont la coordinence 6 est souvent mise en défaut ($\rho = r_{V^{+5}}/r_O - 2 = 0.59/1.40 = 0.42$) et dont le comportement structural est assez éloigné de celui de Nb^{+5} .

IV-4-1 - Composés de formule $A^{II}B_2^VO_6$

Dans la mesure de nos connaissances nous récapitulons dans le tableau XIII :

- les types de structure des variétés polymorphiques.
 - le groupe spatial.
 - les paramètres de la maille
- pour chacun de ces composés.

Les résultats de ce tableau sont reportés sur le diagramme de la figure 36, nous y voyons apparaître des domaines d'existence de six types différents en fonction de la taille des ions (rayons ioniques d'après PAULING (67)).

- 1 - Type Rutile et Trirutile (R)
- 2 - Type Colombite (C)
- 3 - Type à blocs d'octaèdres (1x1)
Perovskite (P); Bronze de Tungstène (B.T.)
- 4 - Type à blocs d'octaèdres (1x2) (B)
 CaTa_2O_6 , SrNb_2O_6 , BaNb_2O_6 , PbNb_2O_6 ,
- 5 - Type à blocs d'octaèdres mixtes (1x1) et (1x2) (B)
 BaTa_2O_6
- 6 - Type PbSb_2O_6 (S).

L'examen du diagramme de la figure 36 amène deux remarques:

1°) Le domaine d'existence de la forme perovskite (qui est ici lacunaire puisque les ions A^{+2} n'occupent que la moitié des sites) se limite aux seuls composés CaTa_2O_6 et CuTa_2O_6 . Le calcul du facteur de GOLDSMITH-ZACHARIASEN caractérisant l'existence hypothétique d'une telle structure, pour des composés ABO_3 et dans des conditions d'approximation bien connues (6), donne les valeurs suivantes :

$$t = \frac{1.06(R_A + R_O)}{0.95\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

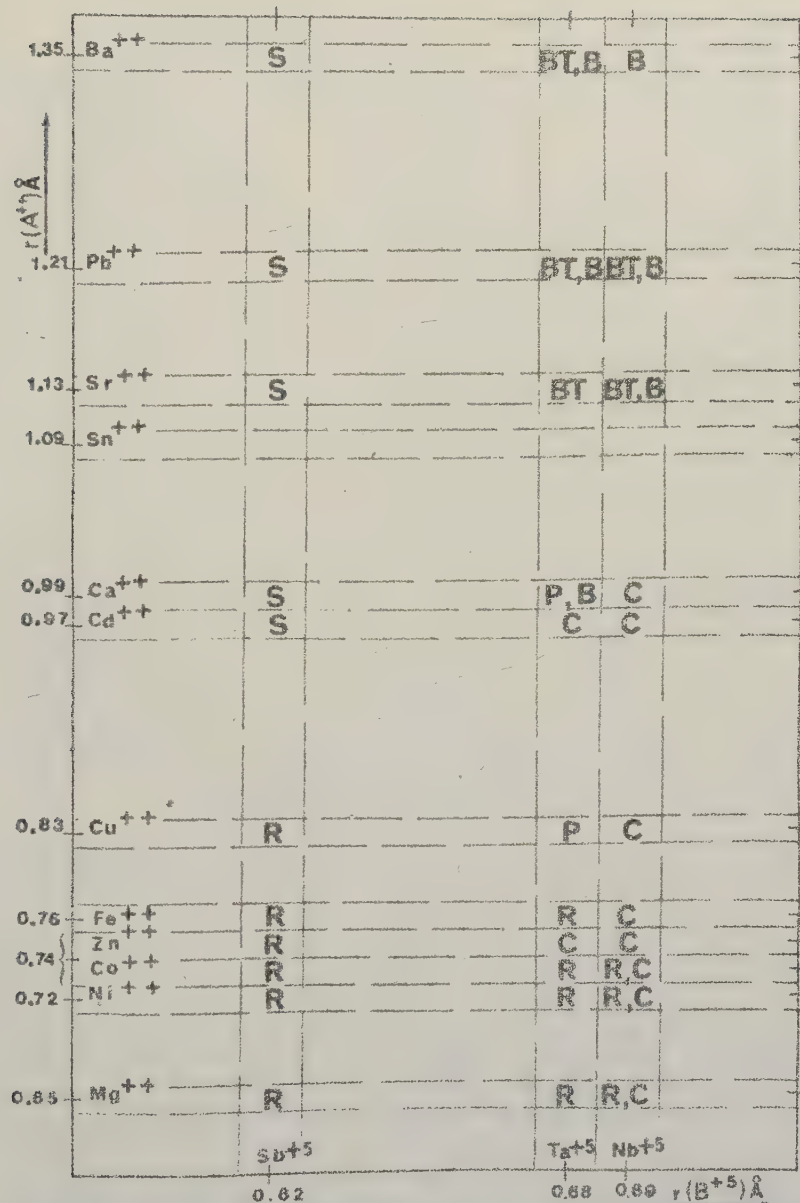


Fig. 36. TYPES de STRUCTURE des COMPOSÉS $A^{2+}B_2^{5+}O_6$.

(S=Type $PbSb_2O_6$, R=Type rutile ou trirutile, BT=Type bronze de tungstène)
 (B=Structure avec blocs 1×2 , P=Type pérovskite, C=Type colombite.)

des COMPOSÉS $A^{II}B_2^Y O_6$

Cd^{++}	Ca^{++}	Sr^{++}	Pb^{++}	Ba^{++}
<u>Colombite</u> $a = 5.15$ (84) $b = 14.8$ (76) $c = 5.85$	<u>Colombite</u> $a = 5.764$ (99) $b = 15.09$ $c = 5.232$	<u>Blocs 1 x 2</u> 1) orthorhombique $a = 11.021$ $b = 7.733$ (108) $c = 5.604$ 2) monoclinique ($P 2_1/a$) $a = 11.00$ $b = 7.71$ (59) $c = 5.58$ $\gamma = 90^\circ$ <u>Bronze de tungstène</u> (59) 1) maille réelle quadrat. $P422, P4mm, P4/mmm, P42m, P4m2$ $a = 17.72; c = 7.76$ 2) pseudomaille quadrat. $P4bm, P4b2, P4/mbm$ $a = 12.53; c = 3.88$	<u>Blocs 1 x 2</u> Rhomboédrique $R3m$ $a = 10.501$ (97) $c = 11.555$ (102) <u>Bronze de tungstène</u> 1) orthorhombique $Cm2m$ $a = 17.63$ (57) $b = 17.93$ (52) $c = 7.738$ 2) quadratique $P4/mbm$ $a = 12.46$ (16) $c = 3.907$ (52) $a = 12.56$ $c = 3.925$	<u>Blocs 1 x 2</u> 1) orthorhombique I C_{2v}^{12} ou C_{2v}^{16} (8) $a = 12.194; b = 10.268; c = 7.856$ (35) $Bb2_1m; Bbmm; Bbm2$ $a = 12.14; b = 10.20; c = 7.86$ (59) 2) orthorhombique II - d'abord identifié comme pseudo-hexagonal métastable. (9) $a = 12.07; c = 3.95$ (35) - structure déterminée $Pmma$ (37) $a = 12.060; b = 10.461; c = 7.892$
<u>Colombite</u> $a = 5.145$ (84) $b = 14.78$ $c = 5.851$	<u>Perovskite</u> 1) Cubique (95) $a = 3.888$ 2) Déformé $a = 3.88$ (95) <u>Blocs 1 x 2</u> orthorhombique $Pnma$ (96) $a = 11.068$ $b = 7.505$ $c = 5.378$	<u>Bronze de tungstène</u> $a = 12.41$ (98) $c = 3.90$ (104) $c = 3.90$ (109)	<u>Blocs 1 x 2</u> (101) rhomboédrique (45) $a = 10.550$ $c = 11.351$ $a = 10.52$ (45) $c = 11.30$ <u>Bronze de tungstène</u> 1) orthorhombique (45) $a = 17.68$ (107) $b = 17.72$ $c = 3.877 \times 2$	<u>Blocs 1 x 2</u> (37) orthorhombique $a = 12.33$ $b = 10.26$ (110) $c = 7.67$ <u>Bronze de tungstène</u> $a = 12.60$ (88) $c = 3.95$ (109) $c = 3.95$ (111) <u>Blocs mixtes 1x1 et 1x2</u> hexagonal (110) $a = 21.14; c = 3.917$
<u>Type $PbSb_2O_6$</u> (84) (94) $a = 5.231$ $c = 4.789$	<u>Type $PbSb_2O_6$</u> (94) $a = 5.222$ $c = 5.010$	<u>Type $PbSb_2O_6$</u> $a = 5.251$ (94) $c = 5.332$	<u>Type $PbSb_2O_6$</u> $a = 5.287$ (94) $c = 5.384$	<u>Type $PbSb_2O_6$</u> $a = 5.289$ (94) $c = 5.741$

TABLEAU XIII. STRUCTURES

	Mg ⁺⁺	Ni ⁺⁺	Co ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Fe ⁺⁺	Cu ⁺⁺
Nb ⁺⁵	<u>Colombite</u> (P b c n) (76) a = 5.017 (80) b = 14.18 (82) c = 5.865	<u>Colombite</u> (P b c n) (80) a = 5.013 (82) b = 14.01 (84) c = 5.861	<u>Colombite</u> (P b c n) (80) a = 5.036 (84) b = 14.12 (85) c = 5.701	<u>Colombite</u> (P b c n) (80) a = 5.038 (83) b = 14.18 (84) c = 5.715 (85) (90)	<u>Colombite</u> (P b c n) (80) a = 4.992 (85) b = 13.96 (88) c = 5.616 (89) a = 3x4.738 b = 5.718 c = 5.046	<u>Colombite</u> (84) (139) a = 5.11 b = 14.4 c = 5.59
	<u>Rutile</u> P 4/m n m (84) a = 4.739 c = 3.06 (85)	<u>Rutile</u> (82) a = 4.727 (84) c = 3.049 (81) a = 4.717 (92) c = 3.038 (85)	<u>Rutile</u> (82) a = 4.747 (92) c = 3.048 (93)	a = 14.27 c = 7.34		
Ta ⁺⁵	<u>Trirutile</u> P 4/m n m (80) a = 4.70 (81) c = 9.18 (82) (84) (85) a = 4.713 (87) c = 9.187	<u>Trirutile</u> P 4/m n m (80) (81) a = 4.70 (82) c = 9.10 (84) (85)	<u>Trirutile</u> P 4/m n m (80) (81) a = 4.73 (82) c = 9.16 (84) (85) (93)	<u>Colombite</u> (P b c n) (76) (80) a = 5.058 (84) b = 14.08 (85) c = 5.682	<u>Trirutile</u> P 4/m n m (80) (81) a = 4.67 (85) c = 9.14	<u>Perovskite</u> (84) (86) a = 7.522 (139) a = 7.50
Sb ⁺⁵	<u>Trirutile</u> P 4/m n m (80) a = 4.63 (81) c = 9.23 (84) (85)	<u>Trirutile</u> P 4/m n m (80) a = 4.63 (81) c = 9.18 (84) (85)	<u>Trirutile</u> P 4/m n m (80) a = 4.64 (81) c = 9.25 (84) (85)	<u>Trirutile</u> P 4/m n m (80) a = 4.66 (81) c = 9.24 (84) (85)	<u>Trirutile</u> P 4/m n m (80) a = 4.62 (81) c = 9.19 (85)	<u>Trirutile déformé</u> (81) P 2 ₁ /C (84) a = 4.62 (85) b = 4.62 c = 9.28 β = 88°5

	t		t
Pb Nb ₂ O ₆	1.04	Pb Ta ₂ O ₆	1.04
Sr Nb ₂ O ₆	1.02	Sr Ta ₂ O ₆	1.02
Sn Nb ₂ O ₆	0.98	Sn Ta ₂ O ₆	0.98
Ca Nb ₂ O ₆	0.93	Ca Ta ₂ O ₆	0.94
Cd Nb ₂ O ₆	0.92	Cd Ta ₂ O ₆	0.93
Cu Nb ₂ O ₆	0.84	Cu Ta ₂ O ₆	0.84

ce qui pourrait laisser prévoir une représentation plus riche du type perovskite. Nous voyons là la manifestation de nombreux facteurs autres que purement géométriques dont il est seulement tenu compte pour le calcul du facteur de tolérance t : parmi ceux-ci l'existence d'une certaine covalence responsable d'une interaction B-B déjà explicitée (chapitre IV-2-3) justifierait :

a- Que CaTa_2O_6 existe aussi sous une variété orthorhombique à paires d'octaèdres liées par une arête commune (figure 38).

b- Que l'accroissement du caractère covalent quand on passe de Ta^{+5} à Nb^{+5} (5ème potentiel d'ionisation respectivement de 1040 et 1140 Kcal/g. atome) (14) favorise la structure type columbite (figure 42-c) au détriment du type perovskite non identifié pour les composés CaNb_2O_6 (140) et CuNb_2O_6 .

c- Que les domaines voisins de celui du type perovskite comportent des types de structure à octaèdres liés par arêtes, à l'exception des phases bronze de tungstène apparaissant (métastables) lorsque le cation A^{++} est suffisamment volumineux.

2°) Les études structurales des composés SnTa_2O_6 et SnNb_2O_6 pratiquement inexistantes demanderaient à être reprises. La publication des diagrammes de poudre non indicés (100) nous permet cependant, par analogie avec nos résultats sur PbNb_2O_6 de les faire correspondre à des mailles rhomboédriques. En outre, l'existence d'autres formes type bronze de tungstène ne devrait pas être exclue à priori pour ces composés: Mme GILLIER et VOLIDITIS (59) ont montré toute l'importance des conditions de préparation pour la formation de telles phases jusqu'alors non signalées dans le cas de SrNb_2O_6 .

Il nous semble intéressant de préciser ici, les filiations et les parentés structurales entre les différents types figurant sur le diagramme 36.

A - Comparaison des types PbSb_2O_6 hexagonal (94) et PbNb_2O_6 rhomboédrique.

Il est remarquable que dans ces deux structures, (figure 37) les atomes lourds Pb, Sb et Pb, Nb soient distribués de la même manière.

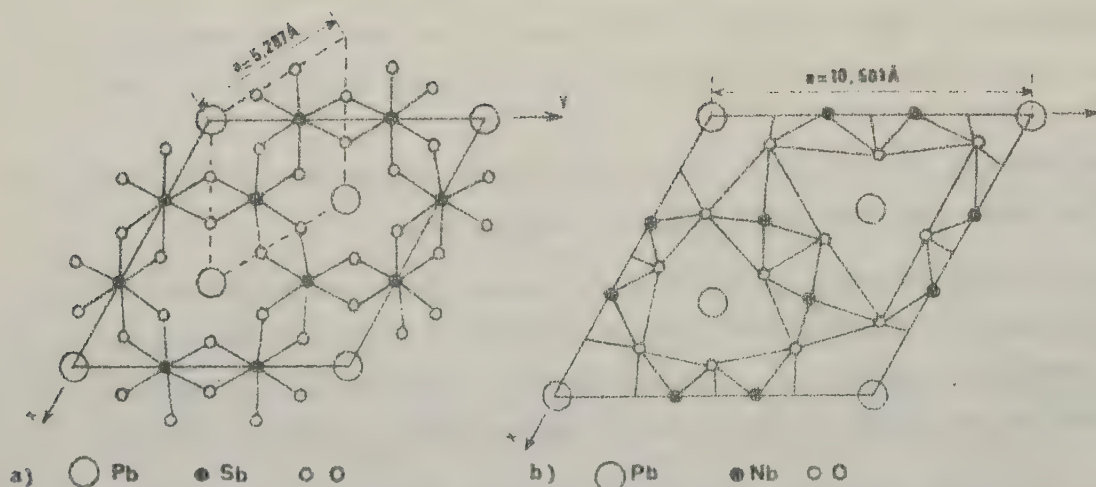


Fig.37. Projection des structures : PbSb_2O_6 hexag. et PbNb_2O_6 rhomb.

dans une maille hexagonale.

Par contre, dans les plans (0 0 1) les octaèdres d'oxygène de PbSb_2O_6 sont liés par toutes leurs arêtes tandis que ceux de PbNb_2O_6 ne mettent en commun qu'un quart de leurs arêtes.

B - Comparaison entre la structure de PbNb_2O_6 rhomboédrique et CaTa_2O_6 orthorhombique.

Le type d'enchaînement des octaèdres est identique dans les deux cas. Seules les orientations relatives des chaînes d'octaèdres sont différentes et reflètent des symétries de maille distinctes. (figure 38).

Il est singulier de remarquer le parallélisme entre les distances interatomiques B-B déterminées indépendamment dans ces deux structures.

Mode de liaison entre 2 octaèdres BO_6	Ta-Ta (96)	Nb-Nb (97)
arête commune	3.15 Å	3.22 Å
sommet commun	3.61 Å	3.60 Å

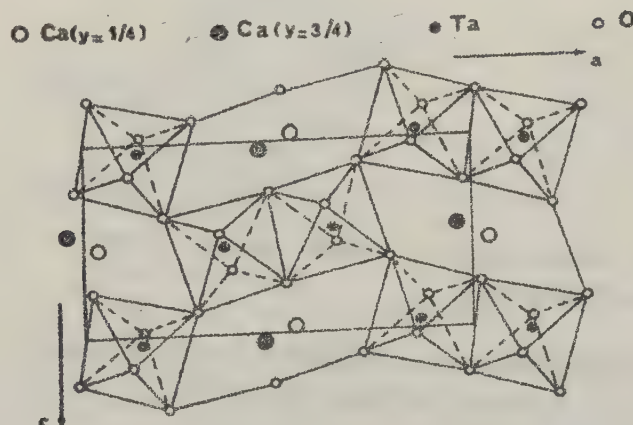


Fig.38 - STRUCTURE de CaTa_2O_8 orthorhombique. (96)

C - Comparaison entre la structure de PbNb_2O_6 rhomboédrique et de BaNb_2O_6 orthorhombique.

La figure 39 précise le passage de la maille orthorhombique de BaNb_2O_6 à une maille pseudo-hexagonale (35) et met en évidence de grandes similitudes de structure entre ces deux composés.

La publication de la structure de BaNb_2O_6 , déterminée par GALASSO, LAYDEN et GANUNG en 1968 (37) ne fait pas mention de cette parenté avec la structure de PbNb_2O_6 rhomboédrique que nous avons publiée en 1966 (97).

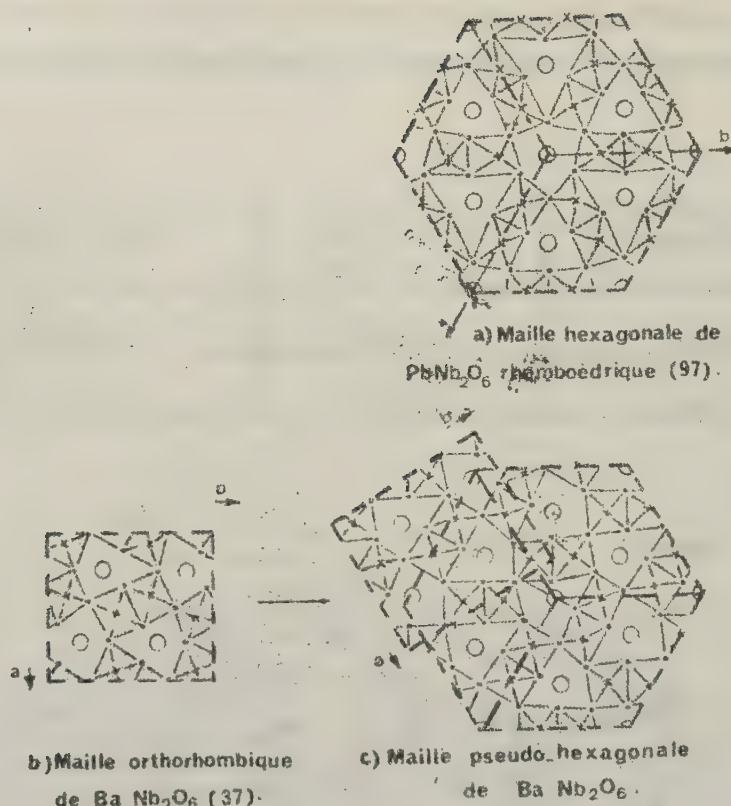


Fig.39 - COMPARAISON des STRUCTURES de PbNb_2O_6 rhomb. et de BaNb_2O_6 orthorhomb. .

D - Comparaison entre la structure rutile (ou trirutile) et colombite.

Dans la structure rutile ou trirutile tous les cations sont distribués régulièrement aux centres des octaèdres orthorhombiques d'oxygène. Ces octaèdres partagent une arête commune suivant $[001]$ (figure 40); dans les plans (001) ils sont reliés entre eux par leurs sommets de manière à former des tunnels de section tétragonale parallèlement à $\vec{c}$ (figure 42 (b)). Ce type de structure ne peut survenir qu'avec des composés $\text{A}^{+2}\text{B}^{+5}_2\text{O}_6$ dont les ions A^{+2} et B^{+5} sont suffisamment petits ($0.60 < r < 0.75 \text{ \AA}$) pour convenir aux sites octaédriques. Lorsque le cation A^{+2} devient plus volumineux (Sr^{++} , Ca^{++} , Ba^{++} , etc...), il requiert une coordination supérieure à 6 et se place dans des cavités limitées par des octaèdres.

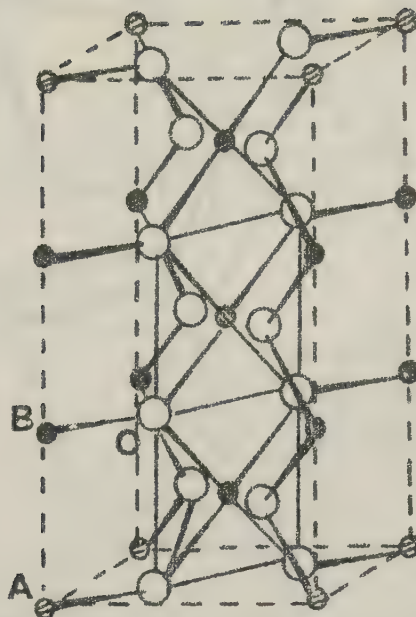


Fig. 40_ Structure trirutile.

La structure de type colombite $[(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6]$ encore appelée fersmite $[(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Na})(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Al})_2(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_6]$ (99) survient plus fréquemment avec les métaniobates qu'avec les méta-antimoniates ou les métatantalates, mais toujours pour des composés dont le cation A^{+2} est petit. Ce type de structure dérive directement d'un empilement "hexagonal compact" d'oxygènes, où, seule la moitié des sites octaédriques est occupée régulièrement par les cations A^{+2} et B^{+5} . Comme dans la structure rutile, une coordinence 6 assez stable ($0.414 < r_{[A \text{ ou } B]}/r_o < 0.732$) est requise pour A^{+2} et B^{+5} .

Chacun de ces octaèdres partage deux arêtes avec deux octaèdres voisins, comme il est montré sur la figure 41 (106).

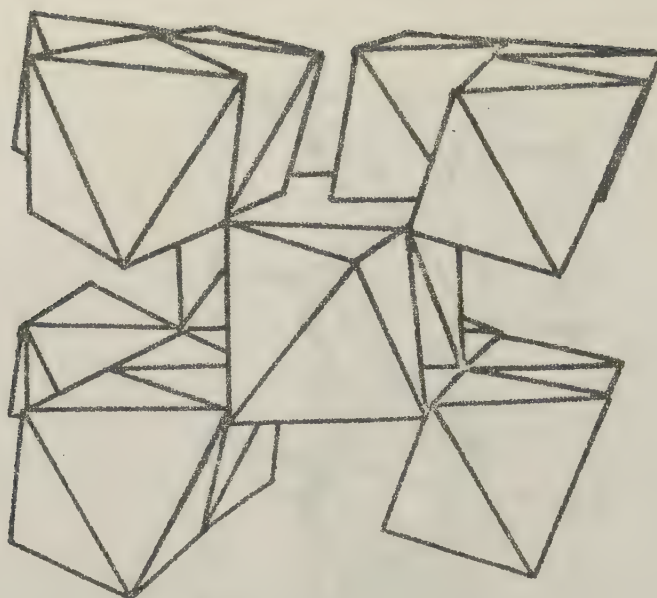


Fig. 41_ Représentation de la 1/2 maille colombite, d'après (106) .

E - Relations entre les types de structure des composés AB_2O_6 .

Il est possible de suivre une certaine filiation de structure entre les divers types rencontrés, aussi bien pour des composés différents que pour leurs propres variétés polymorphes.

C'est ce que nous tentons de résumer par les différents schémas de la figure 42. Nous ne représentons que les charpentes octaédriques d'oxygène caractéristiques des types de structure envisagés.

Le tableau suivant peut faire suggérer un polymorphisme caractéristique chez les niobates et tantalates de cations dont le rayon ionique est supérieur à $1\text{\AA}$.

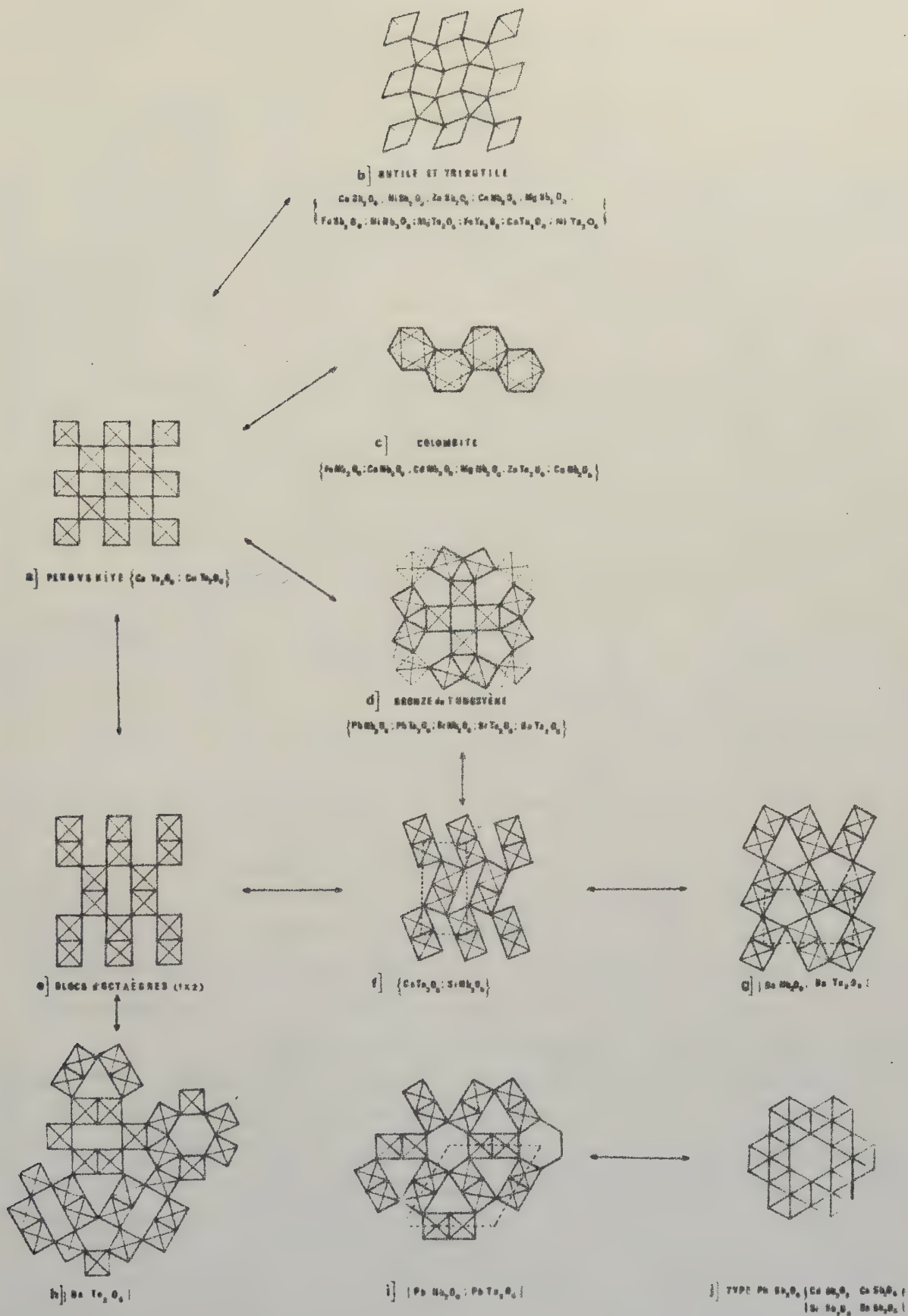


FIGURE 42. TYPES de STRUCTURE des COMPOSÉS $A''B'_2O_6$.

	1ère forme (Blocs 1x1) Tous les octaèdres sont liés par leurs sommets	2ème forme (Blocs 1x2) Des paires d'octaèdres mettent en commun une arête
Ba Ta ₂ O ₆	Bronze de tungstène (fig. 42 d)	variété hexagonale (fig. 42 h)
Pb Nb ₂ O ₆	Bronze de tungstène (fig. 42 d)	variété rhomboédrique (fig. 42 i)
Pb Ta ₂ O ₆	Bronze de tungstène (fig. 42 d)	variété rhomboédrique (fig. 42 i)
Sr Nb ₂ O ₆	Bronze de tungstène (fig. 42 d)	variété orthorhombique (fig. 42 f)
Ca Ta ₂ O ₆	Perovskite lacunaire (fig. 42 a)	variété orthorhombique (fig. 42 f)

Nous mettons enfin en évidence le fait que si le type perovskite peut encore servir de base pour décrire commodément les réarrangements structuraux de ces composés, il nous semble abusif d'appliquer de terme de perovskite à des oxydes mixtes AB₂O₆ dont les propriétés structurales, donc physiques (chapitre IV-5) et chimiques peuvent être très diverses.

Nous pensons qu'une classification des oxydes mixtes AB₂O₆, à caractère ionique dominant, pour être valable doit faire apparaître le type d'enchaînement des octaèdres et par conséquent reprendre les essais de systématique imaginés par WADSLEY (112) et ANDERSON (113). Cela suppose la détermination individuelle de structure de nombreux composés par diffraction de rayons X ou de neutrons sur monocristaux.

IV-4-2 - Composés de formule $A_2^{+2}B_2^{+5}O_7$.

Dans le diagramme pseudo-binaire $PbO-PbNb_2O_6$ apparaissent quatre composés qui se rattachent au type pyrochlore ($Ca^{++}Na Nb_2O_6F$) (chapitre IV-3). Ce type de structure se rencontre également avec des éléments de valences différentes, comme dans des composés $A_2^{+3}B_2^{+4}O_7$ (114) (115).

L'exploration structurale de la maille est assez complexe étant donné le nombre élevé d'atomes et les possibilités de non-stoechiométrie.

Il est commode de représenter la maille pyrochlore par comparaison avec la structure type fluorine en projection sur un plan perpendiculaire à $[1\bar{1}0]$ (figure 43).

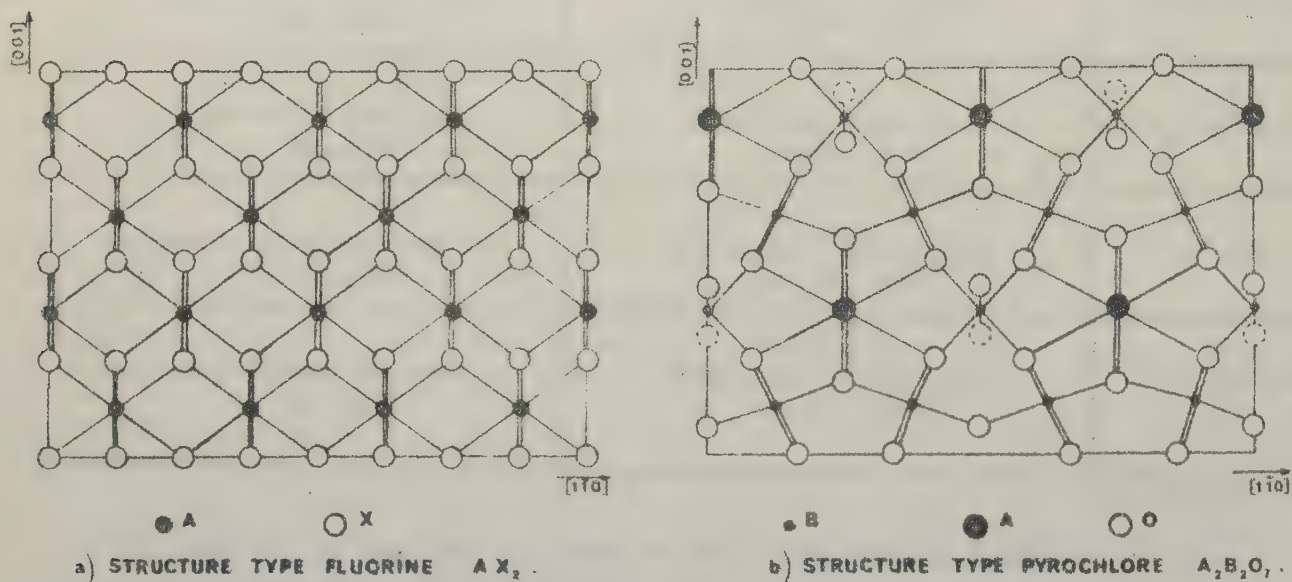


FIGURE 43.

Dans le passage de la structure fluorine (CaF_2) à celle de $Pb_2Nb_2O_7$ nous observons :

- 1° - Un remplacement des Ca^{++} situés aux sommets du cube, alternativement par Pb^{+2} et Nb^{+5} .
- 2° - Un remplacement des Ca^{++} situés aux centres des faces du cube par Nb^{+5} .
- 3° - Un rôle semblable du fluor et de l'oxygène; mais il y a absence d'un des huit oxygènes qui occuperaient les centres des huit petits cubes, de manière à ce que Pb^{++} garde une coordinence 8 (comme Ca^{++} dans CaF_2) et que Nb^{+5} prenne une coordinence 6.

La présence d'un oxygène sur sept du groupement $A_2B_2O_7$ n'est donc pas indispensable à la constitution de la charpente octaédrique et peut expliquer une non-stoechiométrie en oxygène comme en cation A^{+2} [telle que dans $A_{1+x}B_2O_{6+x}$ (avec $0 < x < 1$)]. A ce sujet, nous avons vu que les composés pyrochlore $3PbO-Nb_2O_5$ ($Pb_{2.25}Nb_{1.5}O_6$) et $5PbO-2Nb_2O_5$ ($Pb_2Nb_{1.6}O_6$) (chapitre IV-3 (c)) posaient un problème pour l'attribution de sites disponibles afin d'accueillir l'excès de Pb^{++} dans le premier cas et pour expliquer le défaut en Nb^{+5} de certains octaèdres dans les deux cas.

L'étude cristallographique aux rayons X sur monocristaux du composé $3PbO-Nb_2O_5$ serait intéressante et leverait l'ambiguïté des interprétations actuelles.

Nous nous limitons ici aux composés $A_2B_2O_7$ appartenant au type pyrochlore, constitués à partir des éléments $A^{+2} = Cd^{++}, Ca^{++}, Sn^{++}, Sr^{++}, Pb^{++}$ et $B^{+5} = Nb^{+5}, Ta^{+5}, Sb^{+5}$, les conditions géométriques pour qu'un composé adopte une telle structure tiennent compte du fait que certains oxygènes sont liés à la fois à A^{+2} et à B^{+5} ($A...O...B$) tandis que d'autres ne sont liés qu'à A^{+2} ($A...O$); elles se résument aux deux relations suivantes :

$$t_1 = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{1.89}(R_B + R_O)}$$

$$t_2 = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{1.33}(R_B + R_O)}$$

Les valeurs de ces facteurs t_1 et t_2 figurent sur le tableau XIV. L'absence de composés type pyrochlore avec Ba^{+2} est logique compte tenu de ces conditions stériques.

Comme l'ont fait remarquer JONA, SHIRANE et PEPINSKY (76), les exigences géométriques sont beaucoup plus rigides pour le type pyrochlore que pour le type perovskite. Nous pensons que les limites des rayons ioniques données par ces auteurs :

$$\begin{aligned} 0.95 < r_A &< 1.15 \text{ \AA} \\ 0.60 < r_B &< 0.70 \text{ \AA} \end{aligned}$$

devraient être élargies pour le rayon de A^{+2} de manière à admettre Pb^{+2} ($r=1.21\text{\AA}$) qui donne de nombreux composés de ce type.

	Cd^{++}	Ca^{++}	Sn^{++}	Sr^{++}	Pb^{++}
	<u>Pyrochlore</u> F d 3 m $a=10.35$ (103) $a=10.372$ (76)	$\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ Type NaNbO_2F_2 ni pyrochlore (141) ni wébérîte (142) monoclinique $a=13.36$ $b=5.50$ $c=7.70$ $\beta=98^\circ 25'$	<u>Pyrochlore</u> $\text{Sn}_{2+x}\text{Nb}_2\text{O}_{7+x}$ $10.581 < a < 10.623$ (100)	$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ni pyrochlore ni wébérîte comparable à $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (142)	<u>Pyrochlore</u> $a=10.675$ (76) $\alpha=88^\circ 50$
	$t_1 = 0.82$ $t_2 = 0.98$	$t_1 = 0.86$ $t_2 = 1.02$	$t_1 = 0.88$ $t_2 = 1.04$	$t_1 = 0.88$ $t_2 = 1.05$	$t_1 = 0.91$ $t_2 = 1.08$
	<u>Pyrochlore</u> $a=10.376$ (76) $a=10.36$ (103)	<u>Pyrochlore</u> $a=10.35$ (103)	<u>Pyrochlore</u> $a=10.47$ (105) $\text{Sn}_{2+x}\text{Ta}_2\text{O}_{7+x}$ $10.550 < a < 10.588$ (100)	$(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7 \text{ n'est pas pyrochlore})$ quadratique $a=10.63$ (104) $c=10.91$	<u>Pyrochlore</u> $a=10.700$ (76) $\alpha=88^\circ 25$
	$t_1 = 0.83$ $t_2 = 0.98$	$t_1 = 0.86$ $t_2 = 1.02$	$t_1 = 0.88$ $t_2 = 1.05$	$t_1 = 0.88$ $t_2 = 1.05$	$t_1 = 0.91$ $t_2 = 1.09$
	<u>Wébérîte</u> $a=7.21$ $b=7.33$ (103) $c=10.14$	<u>Wébérîte</u> orthorhombique $a=7.28$ (103) $b=7.44$ $c=10.18$		<u>Wébérîte</u> orthorhombique $a=7.44$ (103) $b=7.66$ $c=10.36$	<u>Pyrochlore</u> $a=10.380$ (103)
	$t_1 = 0.85$ $t_2 = 1.02$	$t_1 = 0.88$ $t_2 = 1.05$	$t_1 = 0.91$ $t_2 = 1.08$	$t_1 = 0.91$ $t_2 = 1.08$	$t_1 = 0.94$ $t_2 = 1.12$

TABLEAU XIV - STRUCTURES DE COMPOSES $\text{A}_2^{\text{II,V}}\text{B}_2\text{O}_7$

Remarquons que Sb^{+5} peut donner un type de structure dit "Wébérite" (Na_2MgAlF_7) (116) orthorhombique ($a \approx 7 \text{ \AA}$, $b \approx 7 \text{ \AA}$, $c \approx 10 \text{ \AA}$), très proche du pyrochlore, mais dans lequel tous les oxygènes participent à la charpente octaédrique de la structure. Sous cet angle, le type pyrochlore peut donc être considéré comme une représentation "imparfaite" du type wébérite, ce qui lui confère des caractères spécifiques, entre autres vis-à-vis de la non-stoechiométrie (formation de phase pyrochlore à composition variable).

IV-5 - Relations entre les structures et les propriétés physiques de $PbNb_{2-6}$ et de $Pb_{0.7}Ba_{0.3}Nb_{2-6}$

C'est sans nul doute l'existence des propriétés ferroélectriques de $PbNb_2O_6$ orthorhombique qui est à l'origine des très nombreuses publications concernant les niobates et tantalates de plomb depuis 1953. Mais la variété des mesures physiques : optique, piezoélectrique (117), ferroélectrique, électrooptique et magnétooptique (118), sur la conductivité (119), etc... effectuées depuis cette date, sur $PbNb_2O_6$ pur, dopé ou en solution solide avec d'autres oxydes mixtes, montre assez bien la place capitale qu'il tient comme matériaux de choix dans de nombreuses techniques actuelles. Il serait vain de vouloir citer ici tous les travaux (plusieurs centaines) portant sur ce sujet, nous préférons essayer de mettre en lumière les corrélations pouvant exister entre la structure du composé et ses propriétés physiques.

IV-5-1 - Propriétés optiques des monocristaux de $PbNb_{2-6}$ orthorhombique.

Il a été montré(53) que la biréfringence optique, qui apparaît lors de la transition entre la phase paraélectrique et la phase ferroélectrique est proportionnelle à la polarisation : $\Delta n = k.P$ où k est une constante pouvant être déterminée expérimentalement.

On peut toujours considérer que l'effet spontané de polarisation est dû à une anisotropie structurale, ce qui se traduit par une anisotropie optique. Ceci a été vérifié (120) (121) sur $BaTiO_3$, $NaNbO_3$ et $PbZrO_3$.

Dans le cas de $PbNb_2O_6$ orthorhombique les indices de réfraction déterminés par FRANCOMBE et LEWIS (5) ont pour valeurs: $\alpha = 2.40$, $\beta = 2.43$ et $\gamma = 2.60$, respectivement suivant les trois axes cristallographiques $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$.

Ces résultats sont compatibles avec les paramètres de la maille orthorhombique puisque $\beta/\alpha=1.012$ et que $b/a=17.93/17.63=1.011$.

L'atténuation de la déformation spontanée suivant $\vec{a}$ et $\vec{b}$ dans $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ devrait permettre de prévoir, qualitativement, une biréfringence moindre de ce composé par rapport à PbNb_2O_6 orthorhombique pur.

L'existence de domaines ferroélectriques et l'orientation de leurs frontières suivant la direction $[1\ 1\ 0]$ de la maille orthorhombique, (d'ailleurs parallèles aux plans de macles) ont été mises en évidence (5) en lumière polarisée. Ces domaines, dont les plus stables sont à 90° , disparaissent au point de CURIE (570°C) lorsque la forme orthorhombique devient quadratique. A cette température, la structure, donc toutes les propriétés physiques qui en découlent deviennent isotropes autour de $\vec{c}$.

IV-5-2 - Propriétés diélectriques.

Les plus nombreuses publications sur la ferroélectricité de PbNb_2O_6 ont porté sur la mesure et l'évolution :

1° - de la constante diélectrique (ϵ) en fonction de la température (ϵ suit la loi de CURIE-WEISS: $\epsilon=c(T-T_0)$, au-dessous du point de CURIE T_0)(figure 44).

2° - de T_0 et de ϵ en fonction de la concentration en éléments étrangers.

a) En ce qui concerne PbNb_2O_6 pur, tous les résultats publiés sont sensiblement concordant entre eux, si l'on excepte ceux pour lesquels les mesures ont été réalisées sur un mélange des formes orthorhombique et rhomboédrique (8) ou encore sur l'une des formes pyrochlores du système $\text{PbO-Nb}_2\text{O}_5$ (vraisemblablement le composé $3\text{PbO-2Nb}_2\text{O}_5$ qui se forme à basse température) (chapitre II-2-3) (122).

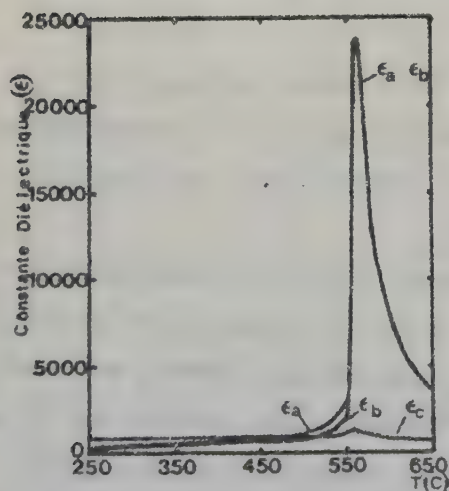


Fig.44- PbNb_2O_6 - $\epsilon_s f(T)$ d'après (5)

b) Les résultats concernant $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (76)(123)(124) et $\text{Pb}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (77) (123) (124) sont également convergents. Ces deux composés ne montreraient pas d'anomalies marquées dans le comportement de leur constante diélectrique et ne seraient, par conséquent, pas ferroélectriques.

c) Par contre, il n'en est pas de même pour d'autres composés tels que PbTa_2O_6 , et BaNb_2O_6 ; le premier de ceux-ci pourrait être ferroélectrique (45) (77) (125) ou antiferroélectrique (8); le second serait ferroélectrique pour certains(8) et non ferroélectrique pour d'autres (77) et (126). Ces conclusions, en apparence contradictoires font ressortir la nécessité de préciser les conditions de préparation et les résultats des analyses de phase des échantillons mesurés.

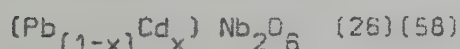
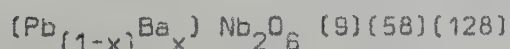
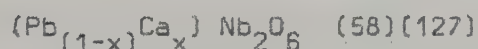
Remarquons que PbNb_2O_6 occupe une place privilégiée par rapport aux autres composés AB_2O_6 ; en effet, l'existence de son point de CURIE situé à une température élevée et la valeur importante de sa constante diélectrique ont justifié des études physiques et chimiques plus nombreuses et plus précises que pour les autres niobates et tantalates.

Dans le but d'accroître les qualités électriques et mécaniques des céramiques de PbNb_2O_6 , de très nombreuses recherches ont été dirigées vers la synthèse de matériaux dérivant du métaniobate de plomb par remplacement partiel de Pb^{++} ou de Nb^{+5} . Sous l'angle chimique, nous sommes conduits à distinguer les solutions solides simples des solutions solides non-stoechiométriques.

A - Solutions solides dérivant de PbNb_2O_6 .

Nous classons dans cette catégorie tous les produits résultant d'une substitution de Pb^{++} ou de Nb^{+5} , ou simultanément de ces deux éléments par d'autres éléments de même valence. Dans le cas général, ces solutions solides répondent donc à la formule : $(\text{Pb}_{1-x} \text{A}_x^{\text{II}}) (\text{Nb}_{1-y} \text{B}_y^{\text{V}})_2 \text{O}_6$ où x et y restent suffisamment petits pour être compatibles avec le réseau atomique caractéristique du type bronze de tungstène tel que nous l'avons décrit.

Dans les exemples suivants :



l'introduction d'un cation bivalent a pour effet de réduire la distorsion orthorhombique de PbNb_2O_6 pur (le rapport b/a , des paramètres de maille, qui caractérise cette distorsion) diminue (chapitre IV-1 dans le cas de Ba^{++}), une conséquence directe de ce phénomène structural est l'abaissement de la température de CURIE (T_c) qui coïncide avec la disparition progressive de l'anisotropie entre $\vec{a}$ et $\vec{b}$ jusqu'à $x \approx 0.35$ pour $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (figures 26 et 45).

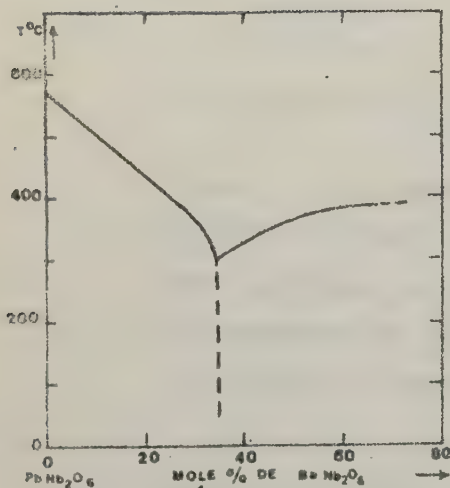


Fig. 45. TEMPÉRATURE de CURIE de la solution solide $(\text{Pb,Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$. (53)

L'influence du strontium est insignifiante et nettement moins marquée que pour les autres cations.

Une corrélation entre les rayons des cations de substitution et la variation de b/a n'apparaît pas simplement par des considérations d'ordre géométrique.

En ce qui concerne l'évolution de la constante diélectrique, il est intéressant de comparer les valeurs mesurées par BAXTER et HELICAR (58).

	ϵ
$\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$	6200
$\text{Pb} \quad \quad \text{Nb}_2\text{O}_6$	4000
$\text{Pb}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$	2325
$\text{Pb}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$	750
$\text{Pb}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$	900

TABEAU XV

Nous observons donc (pour des substitutions comparables de Pb^{++}) que la constante diélectrique est nettement renforcée en présence de Ba^{++} ($r=1.35 \text{ \AA}$) ^{et} diminué avec le rayon des ions de substitution. A ce sujet, rappelons que VENETZEV et ZHDANOV (129) ont suggéré un classement des composés pérovskites ferroélectriques ABO_3 en fonction des rayons ioniques de A et B comparés aux dimensions des sites dans lesquels ils sont situés. L'ion "ferroactif" serait alors le plus petit, relativement à l'espace dont il dispose: ceci caractérise les possibilités de déplacement d'un ion par rapport au centre de son site (64). Cette hypothèse avait conduit à expliquer la différence de comportement entre $BaTiO_3$ et $PbTiO_3$: dans le premier composé l'ion ferroactif est Ti^{+4} tandis que Pb^{+2} devient plus apte à de tels déplacements dans le second composé.

Dans le cas des solutions solides $(Pb_{(1-x)}A_x)Nb_2O_6$, si l'on supposait que Nb^{+5} était l'ion "ferroactif", il faudrait alors admettre que ses possibilités de déplacement dans son octaèdre d'oxygènes seraient accrues en présence des ions A^{++} les plus volumineux (tableau XV).

Dans le système $(Pb_{(1-x)}Ba_x)Nb_2O_6$, la constante diélectrique passe par un maximum pour $Pb_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$ (58) (figure 46).

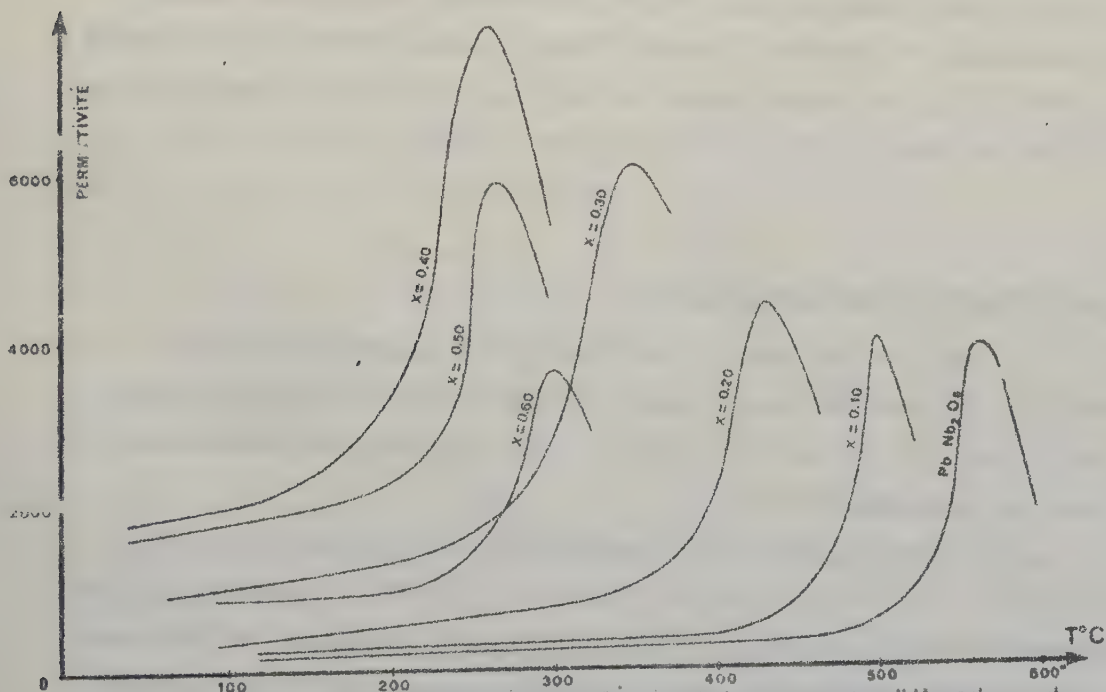


Fig.46_Variations de la température de CURIE et de la constante diélectrique du composé $Pb_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ (pour $0 < x < 0,6$). (58)

A partir de $x=0.4$ et jusqu'à $x=0.8$, la maille devient quadratique, l'axe $\vec{c}$ est alors nécessairement confondu avec la direction ferroélectrique.

Dans cette gamme de substitution, tout se passe donc, comme si le plomb était remplacé statistiquement par une quantité équivalente de baryum dans des sites qui se correspondent par symétrie quaternaire dans les plans $(0\ 0\ 1)$; le seul effet structural qui en résulte est une dilatation du paramètre $\vec{c}$ qui passe de 3.925 à 3.94 Å (9).

Dans le cas du système $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6$ il est à remarquer que l'intervention d'une petite quantité de strontium ($x=0.10$) exalte la ferroélectricité par rapport à PbNb_2O_6 (ϵ passe de 4000 à 6450) tandis que de plus grandes quantités l'affaiblissent; l'effet correspondant sur la distorsion orthorhombique b/a étant négligeable, il est actuellement délicat de vouloir en donner une interprétation structurale.

L'étude du système $\text{Pb}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_6$ a également fait l'objet de nombreux travaux (5)(45) qui conduisent à considérer PbNb_2O_6 et PbTa_2O_6 orthorhombiques comme des composés isomorphes (leurs paramètres respectifs étant : $a=17.63$ Å, $b=17.93$ Å, $c=7.738$ Å et $a=17.68$ Å, $b=17.72$ Å, $c=7.754$ Å), de même type de structure (bronze de tungstène), mais dont les réseaux ne sont pas absolument identiques comme le prouve une importante discontinuité dans la variation du paramètre b pour $x=0.55$ (45). Leurs comportements ferroélectriques sont très différents: la substitution de Nb^{+5} par Ta^{+5} dilue les propriétés ferroélectriques de PbNb_2O_6 (T_0 et ϵ diminuent) (130).

B - Solutions solides non-stoechiométriques.

Le fait d'introduire des éléments étrangers à ceux qui constituent PbNb_2O_6 , en quantité relativement faible et dont la valence est différente de celle de Pb^{+2} et de Nb^{+5} conduit à la synthèse de nombreuses solutions solides non-stoechiométriques.

Une classification de divers types de solutions solides non-stoechiométriques a pu être envisagée (53) en se basant uniquement sur la valence des éléments qui interviennent. Mais cette formulation ne reflète pas forcément le comportement structural des ions. Nous pensons qu'il est préférable d'utiliser une formule tenant compte à la fois de la valence et de la

dimension des ions. Nous proposons alors les six types de solutions solides non-stoechiométriques suivants :

- 1 - $(\text{Pb}_{(1-x)}^{++} \text{A}_{2x}^{+}) \text{Nb}_2^{+5} \text{O}_6$
- 2 - $\text{Pb}_{(1+4x)}^{++} (\text{Nb}_{(1-x)}^{+5} \text{B}_x^{+})_2 \text{O}_6$
- 3 - $(\text{Pb}_{(1-x)}^{++} \text{A}_{2x/3}^{+3}) \text{Nb}_2^{+5} \text{O}_6$
- 4 - $\text{Pb}_{(1+2x)}^{++} (\text{Nb}_{(1-x)}^{+5} \text{B}_x^{+3})_2 \text{O}_6$
- 5 - $\text{Pb}_{(1+x)}^{++} (\text{Nb}_{(1-x)}^{+5} \text{B}_x^{+4})_2 \text{O}_6$
- 6 - $\text{Pb}_{(1-x)}^{++} (\text{Nb}_{(1-x)}^{+5} \text{B}_x^{+6})_2 \text{O}_6$

Toutes les combinaisons entre deux ou plusieurs éléments d'un même type, ou entre deux ou plusieurs de ces types sont, bien entendu, possibles. Nous n'envisageons ici, que des éléments à leur état de valence maximum, ce qui élimine toute possibilité d'oxydo-réduction entre eux. Nous supposons, dans tous les cas, que le réseau bronze de tungstène est conservé.

Nous pouvons calculer la limite supérieure correspondant au remplissage total des sites pentagonaux et tétragonaux du réseau. La détermination de la structure de PbNb_2O_6 orthorhombique nous a montré que pour 12 sites disponibles il existe 10Pb^{++} ; un remplissage complet devrait donc pouvoir admettre dix groupements formulaires $\text{A}_{1,2}\text{Nb}_2\text{O}_6$ par maille.

Quant à la limite inférieure, au-dessous de laquelle les sites du réseau bronze de tungstène ne sont plus suffisamment remplis pour étayer la stabilité de ce type de réseau, il est sans doute possible d'en avoir un ordre de grandeur, par analogie avec les valeurs limites connues pour le bronze de tungstène lui-même (54) : $< \text{K}_{0,475}\text{WO}_3; \text{K}_{0,574}\text{WO}_3 >$.

Soit dans notre cas $< \text{A}_{0,95}\text{Nb}_2\text{O}_6; \text{A}_{1,14}\text{Nb}_2\text{O}_6 >$, remarquons que la limite supérieure, quoique légèrement inférieure au remplissage total idéal, lui est bien compatible.

En première approximation, les écarts de composition en ions $(\text{Pb} \pm \text{A})$ par rapport à PbNb_2O_6 doivent donc être situés entre -0.05 et +0.14.

La plupart de ces solutions solides non stoechiométriques ont fait l'objet de mesures physiques pour étudier l'évolution de leurs propriétés électriques en fonction de la concentration des éléments étrangers à PbNb_2O_6 .

1 - Composés de type $(\text{Pb}_{1-x})\text{A}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$
avec $\text{A}^+ = \text{Na}^+; \text{K}^+; \text{Rb}^+; \text{Cs}^+$

BAXTER et HELICAR (58) ont tenté de préparer les composés suivants : $(\text{Pb}_{0.9}\text{Na}_{0.2})\text{Nb}_2\text{O}_6$, $(\text{Pb}_{0.7}\text{Na}_{0.6})\text{Nb}_2\text{O}_6$, $(\text{Pb}_{0.9}\text{K}_{0.2})\text{Nb}_2\text{O}_6$ et $(\text{Pb}_{0.7}\text{K}_{0.6})\text{Nb}_2\text{O}_6$. L'examen des deux échantillons les plus riches en sodium et en potassium leur a révélé la présence des phases respectives NaNbO_3 et KNbO_3 . Nous pensons que l'interprétation structurale de ces résultats est immédiate si l'on considère que le remplissage total, idéal, des 12 sites de la maille orthorhombique est réalisé pour $(\text{Pb}_{0.8}\text{A}_{0.4})\text{Nb}_2\text{O}_6$; il est théoriquement exclu de vouloir substituer une quantité supérieure de plomb par un ion monovalent de dimension pas trop éloignée de celle de Pb^{++} ($0.90 < r < 1.40 \text{ \AA}$). Dans ce cas, la distorsion orthorhombique b/a n'est pratiquement pas affectée par la présence de sodium et est légèrement réduite sous l'influence du potassium.

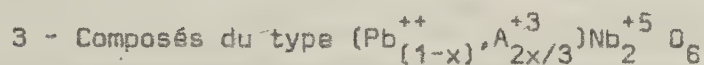
Les possibilités de substitution de Pb^{+2} par Rb^+ ($r = 1.47 \text{ \AA}$) et par Cs^+ ($r = 1.67 \text{ \AA}$) sont nettement plus limitées (10); ces auteurs citent les limites de $x < 0.10$ et $x < 0.02$ respectivement pour le rubidium et le césium, ce qui correspond à une dilatation importante et comparable suivant les trois directions de la maille orthorhombique.

2 - Composés de type $\text{Pb}_{1+4x}^{++}(\text{Nb}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_6$

Le lithium est le seul ion alcalin répondant à la condition d'encombrement pour une coordinence octaédrique. Il est difficile de concevoir une simple substitution de Pb^{++} ($1.21 \text{ \AA}$) par Li^+ ($r = 0.60 \text{ \AA}$) comme cela est possible avec Na^+ ou K^+ . Nous pensons que Li^+ jouerait plutôt un rôle comparable à celui de Nb^{+5} ; en effet, la structure de LiNbO_3 , proche du type ilménite (70) est constituée par exemple, d'octaèdres LiO_6 et NbO_6 . Dans ces conditions, la formule limite serait : $\text{Pb}_{1.2}(\text{Nb}_{0.95}\text{Li}_{0.05})\text{O}_6$, compatible avec les résultats expérimentaux de SUBBARAO et SHIRANE (10).

La présence d'une quantité supérieure de lithium dans la phase, si elle était mise en évidence, devrait être concomitante avec une autre forme de distribution dans le réseau, par exemple dans les sites trigonaux.

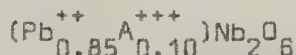
La distorsion b/a est légèrement augmentée par la présence de Li^+ (58). La température du Point de CURIE est abaissée (10).



(avec $\text{A}^{+3} = \text{Sc}^{+3}, \text{Y}^{+3}, \text{In}^{+3}, \text{La}^{+3}, \text{Ln}^{+3}$).

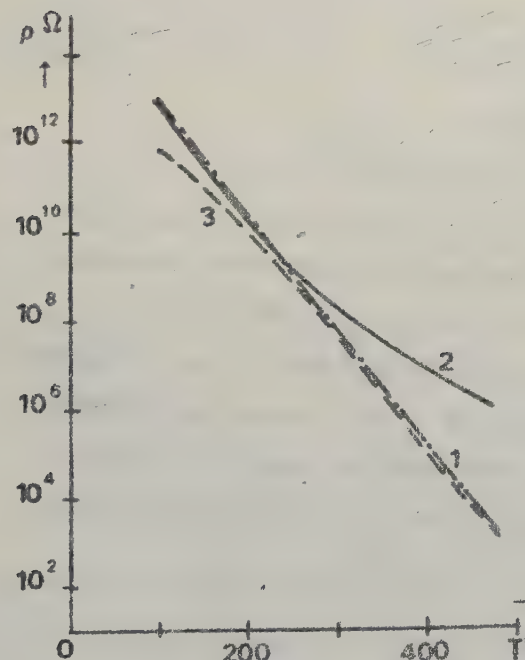
La substitution de Pb^{+2} par un cation trivalent de dimension comparable entraîne une diminution progressive de l'occupation des sites tétragonaux et pentagonaux du réseau type bronze de tungstène; elle est limitée par la valeur minimum que nous avons évaluée à 0.95 (page 116).

Soit la formule limite :



Notons que GUREVITCH et REZ (131) ont tenté de réduire la conductibilité de PbNb_2O_6 (de type p) en introduisant des ions Li^+ ou La^{+3} ; l'effet de ce dernier élément est notablement plus important qu'avec Li^+ (figure 47).

En l'absence d'une analyse chimique précise des deux échantillons, nous sommes tentés de supposer que la différence des concentrations limites théoriques de chacun des deux éléments :



$\text{Pb}_{1.2}(\text{Nb}_{0.95}\text{Li}_{0.05})_2\text{O}_6$ et $(\text{Pb}_{0.85}\text{La}_{0.10})\text{Nb}_2\text{O}_6$

Fig.47_ Résistivité de PbNb_2O_6 .

(d'après (131)).

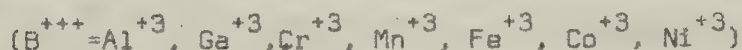
- 1 - Pur.
- 2 - Dopé avec La^{+3} .
- 3 - " " Li^+ .

joue un rôle décisif dans les résultats trouvés.

SUBBARAO et SHIRANE (10) ont obtenu pour Y^{+3} , Sm^{+3} et La^{+3} des substitutions limites supérieures à la formule $(Pb_{0.85}^{+2} Nb_{0.10}^{+5})_2 O_6$, ce qui semblerait montrer dans ces cas une occupation limite des sites légèrement inférieure à 0.95 (de l'ordre de 0.925 avec Y^{+3} et Sm^{+3} , et 0.933 avec La^{+3}).

4 - Composés du type $Pb_{(1+2x)}^{+2} (Nb_{(1-x)}^{+5} B_x^{+3})_2 O_6$

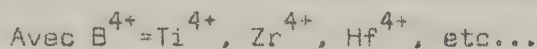
Avec des substitutions d'ions trivalents, de rayons comparables à celui de Nb^{+5} , donc pouvant être hexacoordinées en oxygène.



Dans ces cas, les compositions limites idéales doivent être représentées par $Pb_{1.2}^{+2} (Nb_{0.9}^{+5} B_{0.1}^{+3})_2 O_6$.

Nous n'avons pas connaissance d'études portant sur la caractérisation de ces composés.

5 - Composés du type $Pb_{(1+x)}^{+2} (Nb_{(1-x)}^{+5} B_x^{+4})_2 O_6$



La limite théorique de ces substitutions se situe à $x=0.2$ et correspond au groupement formulaire $Pb_{1.2}^{+2} (Nb_{0.8}^{+5} B_{0.2}^{+4})_2 O_6$. Ces limites expérimentales dans le cas de Ti^{+4} , Zr^{+4} et Sn^{+4} ont respectivement été trouvées par SUBBARAO (16) à $x=0.10$, entre 0.05 et 0.10, et entre 0.02 et 0.05.

L'étude de ce groupe de composés non stoechiométriques a abouti à des résultats particulièrement intéressants sous l'angle structural. Les travaux de SUBBARAO mettent, en effet, bien en évidence comment de très faibles quantités (<1%) d'ions tétravalents font apparaître une nouvelle phase orthorhombique au-dessous de 400°C (figure 48).

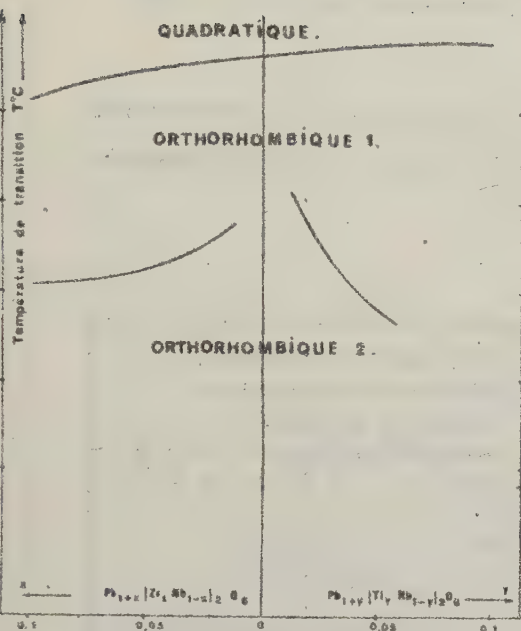
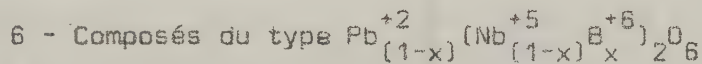
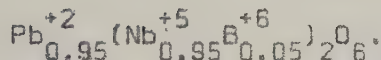


Fig. 48 - INFLUENCE de Zr et de Ti sur les TRANSITIONS de $PbNb_2O_6$ - (16)



(Avec $B^{+6} = Cr^{+6}, W^{+6}, Mo^{+6}, Te^{+6} \dots$)

Leur composition limite devrait correspondre à la formule



IV-5-3 - Propriétés magnétiques.

Nous avons mesuré la susceptibilité magnétique (entre 100° et 273°K) des phases polycristallines de $PbNb_2O_6$ rhomboédrique puis de $Pb_{0.7}Ba_{0.3}Nb_2O_6$ orthorhombique par la méthode de FARADAY. Elle consiste à déterminer la force (F) à laquelle est soumise la masse (m) d'un échantillon placé dans un champ magnétique variable (avec un gradient $\frac{\partial H_y}{\partial x}$) le long de l'axe de symétrie x.

$$\vec{F} = m \chi \left(\vec{H}_y \cdot \frac{\partial \vec{H}_y}{\partial x} \right) \vec{y}$$

Les paramètres de cette nouvelle phase sont néanmoins proches de ceux de $PbNb_2O_6$ orthorhombique avec une légère dilatation suivant $\vec{a}$ et $\vec{c}$ et une contraction suivant $\vec{b}$.

Ceci est à rapprocher des faits que nous avons déjà signalés (chapitre IV-2-1) sur le rôle important des impuretés dans les composés de départ pour la préparation de $PbNb_2O_6$ sous la forme d'une phase déterminée.

Ces forces sont mesurées, dans la région où le champ est maximum (de l'ordre de 6000 Gauss), à $\pm 0.01\text{mg}$ près. La connaissance de $H_y \frac{\partial H_y}{\partial x}$ résulte des mesures faites sur un composé de susceptibilité bien connue (Sel de Mohr).

Le tableau XVI rassemble les résultats obtenus concernant la susceptibilité magnétique molaire ($\chi_m \cdot 10^6$) après correction du diamagnétisme relatif au tube porte-échantillon en pyrex.

Pb Nb ₂ O ₆ rhomboédrique (M = 489.03 grammes)			Pb _{0.7} Ba _{0.3} Nb ₂ O ₆ orthorhombique (M = 468.05 grammes)		
T°K $\pm 1^\circ$	F	$\chi_m \times 10^6$	T°K $\pm 1^\circ$	F	$\chi_m \times 10^6$
101°	+35	118	133°	0	0
126°	+35	118	143°	-5	-13
151°	+35	118	193°	-5	-13
162°	+35	118	233°	-5	-13
183°	+35	118	262°	0	0
209°	+40	135	293°	0	0
233°	+35	118			
252°	+35	118			

TABLEAU XVI

Pour la phase PbNb₂O₆ rhomboédrique nous pouvons conclure à l'existence d'un faible paramagnétisme indépendant de la température ($\chi_m \approx 120 \cdot 10^{-6}$).

En ce qui concerne la phase Pb_{0.7}Ba_{0.3}Nb₂O₆ orthorhombique, les forces magnétiques sont pratiquement nulles: le très faible effet diamagnétique est à la limite de la précision des mesures.

En résumé, les propriétés magnétiques de PbNb₂O₆ rhomboédrique sont comparables à celles d'autres composés, dont les valeurs des susceptibilités molaires sont données par BLASSE (72).

	$\chi_m \times 10^6$
Li_3NbO_4	44
Li_3SbO_4	24
Li_3TaO_3	38
LiZnNbO_4	43
LiZnSbO_4	30

TABLEAU XVII

Ce faible paramagnétisme a pratiquement disparu dans la phase $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

CARRINGTON (32) étudiant le magnétisme de KMnO_4 , a montré que l'existence d'un paramagnétisme indépendant de la température impliquait une contribution appréciable de la covalence dans les liaisons du composé. Cette interprétation a été reprise et développée par BLASSE (72) dans le cas des oxydes à structure d'octaèdres (NbO_6), (TaO_6), (SbO_6) (tableau XVII). Cet auteur considère que ces propriétés magnétiques résultent du passage d'électrons de l'orbitale e_g à l'orbitale antiliante t_{2g}^* qui est vide dans le cas de Nb^{+5} . Une certaine délocalisation de ces électrons serait alors propice à un recouvrement d'orbitale tel que nous l'avons envisagé (chapitre IV-2-3, figure 32).

Les légères différences relevées entre les mesures de susceptibilité de PbNb_2O_6 rhomboédrique et de $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ pourraient donc concorder avec un faible renforcement de la covalence au passage de la transition PbNb_2O_6 orthorhombique $\longrightarrow$ PbNb_2O_6 rhomboédrique.

CHAPITRE V

Résumé - Discussions - Conclusions

V-1 - Dans la première partie de notre travail, nous nous sommes attachés à bien préciser quels pouvaient être les facteurs intervenant dans la préparation et influant sur la stabilité des phases rhomboédrique, orthorhombique et quadratique du métaniobate de plomb pur: nous retiendrons que parmi ceux-ci trois facteurs essentiels doivent être définis avec le maximum de précision.

1° - La pureté chimique du composé.

Nous avons vu (chapitre IV-5-2) comment de très faibles quantités (<1%) d'éléments étrangers (des oxydes tels que TiO_2 , ZrO_2 , etc...) pouvaient induire une nouvelle phase orthorhombique non stoechiométrique par rapport au composé pur. De faibles quantités de baryum formant des solutions solides, de type $Pb_{1-x}Ba_xNb_2O_6$, stabilisent nettement la forme orthorhombique (métastable) en entravant la transition orthorhombique $\rightarrow$ rhomboédrique.

Aucune solution solide de ce type ne peut être mise en évidence avec la forme rhomboédrique. En outre, la présence de baryum diminue le domaine d'existence de la phase orthorhombique au profit de la phase quadratique (d'où un abaissement de la température de CURIE); ces résultats peuvent se résumer dans la règle suivante :

"La présence de faibles quantités de baryum ($0 < x < 0.4$) favorise la structure du type bronze de tungstène sous sa forme la plus symétrique (quadratique)".

Des quantités plus importantes de baryum ($0.4 < x < 0.8$) déterminent la formation de solutions solides quadratiques.

2° - Les traitements mécaniques des échantillons avant et après chauffage.

En particulier, nous avons constaté que le pastillage sous forte pression favorisait le maintien de la forme orthorhombique. La transformation

orthorhombique $\rightarrow$ rhomboédrique est nettement retardée dans les céramiques fortement comprimées par rapport aux échantillons pulvérulents. Ces résultats ne semblent pas devoir être reliés aux densités des formes orthorhombique et rhomboédrique, respectivement évaluées à 6.6 et 6.65.

3°- Les traitements thermiques doivent être précisés dans leur ensemble (préchauffage, atmosphère du four, durée des paliers à température maximum, vitesse de refroidissement, etc...); chacun de ces éléments pouvant intervenir dans les résultats obtenus.

La conséquence directe des traitements thermiques porte encore sur la transition orthorhombique $\rightarrow$ rhomboédrique dont la facilité semble sous-estimée pour certains auteurs.

Nous avons observé cette transformation spontanée à température ordinaire sur tous les échantillons chauffés de 1250°C à 1300°C pendant moins de 24 heures, surtout sur les poudres. Parmi tous nos échantillons préparés au début de notre travail (1964), seuls les céramiques et les monocristaux chauffés à 1300°C pendant plus de 24 heures conservent jusqu'à l'heure actuelle (1970) la forme orthorhombique ferroélectrique.

V-2 - La détermination de la structure de la forme rhomboédrique (chapitre III-1) nous a permis de décrire avec une bonne précision le contenu atomique de la maille.

L'absence de propriétés ferroélectriques de cette phase explique, sans doute, que nous n'ayons trouvé dans la bibliographie que des informations rares et peu précises.

Nous avons été amenés à définir le nombre de groupements formulaires de la maille et son groupe de symétrie corrélativement avec la distribution des atomes lourds, comme conséquence directe d'une étude approfondie des sections de PATTERSON, que nous avons ^{donc} cru utile de présenter dans son ensemble. Seules les conditions stériques, liées aux rayons des ions et à leur coordinence, ainsi que des exigences de symétrie cristalline ont pu intervenir dans la structure proposée, à l'exclusion de toute hypothèse arbitraire. Le facteur de fiabilité ($R=0.1$) reflète la précision satisfaisante des coordonnées des atomes lourds et une précision moindre concernant les atomes d'oxygène : néanmoins, cela ne devrait pas remettre en cause l'enchaînement des octaèdres d'oxygène que nous avons adopté.

V-3 - La phase orthorhombique de $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ dont nous avons déterminé la structure est reliée directement à la forme PbNb_2O_6 orthorhombique qui avait fait l'objet de plusieurs travaux d'ordre structural, mais pour laquelle aucune détermination quantitative de structure n'avait été tentée. Il est d'ailleurs significatif que pour les composés de type bronze de tungstène, si l'on excepte la première description faite par MAGNELI en 1949 sur K_xWO_3 (54), les publications portant sur la détermination de structures sont rares et récentes, elles se résument ainsi : $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ en 1965 (133), $\text{BaTa}_4\text{O}_{11}$ en 1967 (75), $\text{Ba}_{0.27}\text{Sr}_{0.75}\text{Nb}_2\text{O}_{5.78}$ en 1968 (127), $\text{W}_{16}\text{Nb}_{18}\text{O}_{93}$ et $\text{W}_{17}\text{Nb}_{18}\text{O}_{96}$ en 1968 (134) enfin $\text{Nb}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$ en 1969 (135).

La seule hypothèse que nous avons dû retenir dans l'élaboration de cette structure reposait sur la symétrie pseudo-quadratique de la maille orthorhombique, liée, par conséquent à une maille quadratique du type bronze de tungstène appartenant au groupe $P\ 4/m\ b\ m$. Les valeurs des positions des atomes de plomb et de baryum ont alors été évaluées approximativement dans le groupe réel $\text{Cm}2m$, avant d'être confirmées par les sections de PATTERSON et de densité électronique puis affinées compte tenu de l'ensemble des facteurs de structure observés.

Au passage, nous avons abouti aux mêmes résultats que MAGNELI (54) concernant la structure bronze de tungstène quadratique.

Une conséquence intéressante résultant de l'appartenance au groupe $\text{Cm}2m$ a été d'identifier l'axe polaire ferroélectrique avec la direction $\vec{b}$.

Le problème de l'occupation des sites tétraonaux et pentagonaux par le plomb et le baryum a été abordé au stade de l'affinement par le calcul d'un facteur de remplissage de ces sites: nous en avons conclu que le plomb se plaçait de préférence au baryum dans les cavités tétraonales.

V-4 - La description des trois variétés de PbNb_2O_6 permet de mieux situer les transitions intervenant entre elles. La transformation orthorhombique $\longleftrightarrow$ quadratique ne correspond qu'à une légère modification de la symétrie d'un même type de structure, consécutive à de faibles déplacements atomiques.

Par contre, la transformation orthorhombique $\rightarrow$ rhomboédrique révèle un réarrangement important de la charpente octaédrique des oxygènes. Nous avons vu que la convergence de deux facteurs pouvait conférer une covalence non négligeable des liaisons et entraîner une réorganisation vers une structure plus stable; il s'agit d'une part d'un recouvrement possible entre les orbitales t_{2g} des ions Nb^{+5} , et d'autre part, de la tendance bien connue pour les composés à base de plomb d'adopter de tels types de liaison. Cet aspect est concrétisé par le calcul des distances interatomiques O-O en majorité inférieures à la somme des rayons ioniques.

V-5 - Dans le système $PbO-Nb_2O_5$ nous avons montré que de nombreux problèmes restaient à élucider, tant dans la zone des structures de type pyrochlore (riche en plomb) que dans la zone des structures de type bronze de tungstène (riche en niobium).

Il est certain que la détermination de certaines structures ($5PbO-2Nb_2O_5$ et $PbO-2Nb_2O_5$ par exemple) serait un apport important vers une meilleure connaissance du diagramme binaire.

V-6 - Dans la littérature, il est souvent fait référence au type perovskite ABO_3 pour la description de composés $A^{II}B_2^V O_6$. Les résultats que nous avons obtenus nous ont incités à bien mettre en lumière les différences essentielles apparaissant entre les deux types de composés.

Les déformations pouvant survenir par rapport à la structure perovskite idéale peuvent se résumer à deux espèces :

- 1° - une distorsion directionnelle, n'affectant de manière importante que la symétrie de la maille.
- 2° - une distorsion de certaines liaisons (le plus souvent O-B-O) qui engendre des mailles à paramètres multiples suivant une ou plusieurs directions.

A partir de ces observations H. MEGAW (6) a d'ailleurs établi une classification satisfaisante de ces composés. Ces modifications résultent toujours de faibles déplacements atomiques et ne touchent pas au mode d'enchaînement des octaèdres BO_6 toujours liés par leurs sommets.

L'examen de la figure 42 montre qu'il n'en est pas de même avec les composés $A^{+2}B_2^{+5}O_6$. L'évolution des structures est plus complexe et met en jeu un réarrangement de la charpente octaédrique elle-même. Il a même été possible de définir un polymorphisme spécifique des niobates et tantalates de plomb, baryum, strontium et calcium, dont la plupart existent sous une forme dont les octaèdres sont tous liés par des sommets (perovskite lacunaire ou surtout bronze de tungstène) et une forme caractérisée par la présence de paires d'octaèdres mettant en commun une arête. Ceci peut suggérer l'existence possible de nouvelles phases, non encore identifiées pour certains composés dont une seule de ces formes est connue ($CaNb_2O_6$, $BaNb_2O_6$ et $SrTa_2O_6$) (tableau XIII et chapitre IV-4-1 - E).

V-7 - Dans un dernier chapitre, nous tentons de montrer les liens qui existent entre la structure de $PbNb_2O_6$ et des solutions solides, stoechiométriques ou non qui en dérivent, avec leurs propriétés physiques.

En ce qui concerne l'existence de propriétés ferroélectriques qui ont des origines électroniques et ioniques, il n'est pas possible d'en réduire l'étude à une recherche des symétries cristallines aussi simplement que cela a pu être fait pour la piézoélectricité ou la pyroélectricité. Nous pensons que l'approche structurale du problème est toujours liée à une connaissance précise des coordonnées atomiques dans la maille.

Il est certain que la ferroélectricité des composés $A^{II}B_2^{IV}O_6$ du type bronze de tungstène dépend, au moins indirectement du mode de répartition des cations A^{++} dans les sites possibles du réseau; et, sous cet angle la diffraction des rayons X reste encore une méthode privilégiée pour déterminer ce remplissage; c'est ce que nous avons fait dans le cas particulier de $Pb_{0.7}Ba_{0.3}Nb_2O_6$. Néanmoins, l'importance incontestable du rôle du réseau des octaèdres d'oxygène justifierait une détermination plus précise de ces atomes en utilisant par exemple la diffraction des neutrons, comme cela a été réalisé sur certains composés de type perovskite: $BaTiO_3$ (136) $PbTiO_3$ (137), $PbZrO_3$ (138).

Il est caractéristique que la ferroélectricité apparaisse dans les types de structure où les octaèdres d'oxygène sont liés par leurs sommets (perovskite, bronze de tungstène, pyrochlore,...) et disparaisse dans les variétés où ces octaèdres mettent en commun des arêtes ou des faces. Des exceptions à cette remarque ne peuvent être trouvées que pour des ferroélectriques dont la nature des liaisons est nettement différente : LiNbO_3 et LiTaO_3 proches du type ilménite, NaVO_3 et AgVO_3 où le réseau d'oxygène est sans doute constitué de tétraèdres; dans ces cas les structures des composés, ainsi que leur comportement ferroélectrique restent d'ailleurs à élucider (53).

Enfin, les résultats des mesures de susceptibilité magnétique effectuées sur PbNb_2O_6 non ferroélectrique et sur $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ferroélectrique peuvent être interprétés comme un léger renforcement de la covalence dans la première de ces phases et corrobore ainsi l'étude structurale de la transition PbNb_2O_6 orthorhombique $\rightarrow$ PbNb_2O_6 rhomboédrique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - P. SUE, Thèse, Masson et Cie, PARIS 1936.
- 2 - G. GOODMAN, J. Am. Ceram. Soc., 1953, 36, 368.
- 3 - M.H. FRANCOMBE, Acta crystallogr., 1956, 9, 683.
- 4 - R.S. ROTH, J. Res. nation. Bur. Stand., 1959, 62, n°1, 27.
- 5 - M.H. FRANCOMBE et B. LEWIS, Acta Crystallogr., 1958, 11, 696.
- 6 - H.D. MEGAW, Ferroelectricity in crystals, Methuen & Co. Ltd, London, 1957, p.103,83.
- 7 - A.E. VAN ARKEL, Moleculen en Kristallen, Van Stockum's-Gravenhage, 1961, p.260.
- 8 - R.V. COATES et H.F. KAY, Phil. Mag., 1958, Ser.8, 3, 1449.
- 9 - M.H. FRANCOMBE, Acta Crystallogr., 1960, 13, 131.
- 10 - E.C. SUBBARAO et G. SHIRANE, J. Chem. Phys., 1960, 32, n°6, 1846.
- 11 - A.D. WADSLEY, Non-stoichiometric Compounds, LYON-MANDELDORN Edit, Acad. Press., New-York, 1964, p.138.
- 12 - M.L. SHOLOKHOVICH et E.G. FESENKO, Bull. Of the Acad. of Sciences of USSR, Phys. Ser., 1960, 24, n°10, 1244.
- 13 - V.G. HILL et R.I. HARKER, J. electrochem. Soc., 1966, 113, n°12, 1333.
- 14 - N.N. GREENWOOD, Ionic Crystals Lattice Defects and non-stoichiometry, Butterworths, London, 1968, p.176,183.
- 15 - H.D. MEGAW, Proc. Phys. Soc., 1946, 58, n°326, 10.
- 16 - E.C. SUBBARAO, J. amer. Ceram. Soc., 1960, 43, n°9, 439.
- 17 - G. BAUER, Z. anorg. Allg. chem., 1941, 248, 1,9,16,24.
- 18 - H. SHAFER, F. SCHULTE et R. GRUEHN, Angew. chem., 1964, 76, 536.
- 19 - S. ANDERSON, Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 1967, XC, 522.
- 20 - F. HOLZBERG, A. REISMAN, M.BERRY et M.BERKENBLIT, J. am. chem. Soc., 1957, 79, 2039.
- 21 - O. RUFF et J. SUDA, Z. anorg. allg. chem., 1913, 82, 397.

- 22 - R.L. ORR, J. am. chem. Soc., 1953, 75, 2808.
- 23 - SWANSON et FUYAT, N.B.S., 1953, vol.II, 32.
- 24 - SWANSON et FUYAT, N.B.S., 1953, vol.II, 30.
- 25 - SWANSON et FUYAT, N.B.S., 1953, vol.II, 54.
- 26 - K.E. NELSON et R.L. COOK, Bull.am. ceram. Soc., 1958, 37, n°4, 33.
- 27 - G. CHARLOT, Les méthodes de la Chimie analytique, MASSON & Cie, 1961, p.607.
- 28 - M. POWERS, X-RAY Fluorescent Spectrometer Conversion Tables-Philips Elect. Inst., New-York, 1960.
- 29 - W.R. COOK, Bull. am. ceram. Soc., 1958, 37, n°4, 33.
- 30 - H. BRUSSET, H.GILLIER-PANDRAUD et J.P.BELLE, Bull. Soc. Chim., 1967, n°7, 2276.
- 31 - H. BRUSSET, J.J.P. MARTIN et G. IANSON, Bull. Soc. Chim., 1968, n°4, 1323.
- 32 - V. GOTTARDI, Gazz. Chim.ital., 1955, 85, 1520.
- 33 - C. DELAMARRE et M. PEREZ Y JORBA, Rev. Hautes Temp. et réfract., 1965, 2, 313.
- 34 - M. GASPERIN, Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 1960, LXXXIII, 1-21.
- 35 - R.S. ROTH et J.L. WARING, J. Res. nation. Bur. Stand., 1961, 65A, n°4, 337.
- 36 - R.S. ROTH, J. Res. nation. Bur. Stand., 1957, 68, n°2, 75.
- 37 - F. GALASSO, G. LAYDEN et G. GANUNG, Mat. Res. Bull., 1968, 3, 397.
- 38 - P. TURLIER, P. BUSSIERE, Y. TRAMBOUZE et M. PRETTRE, C.R. Acad. Sci., 1960, 1480.
- 39 - H. KOIZUMI, Japanese J. Appl. Phys., 1966, 5, n°3, 198.
- 40 - A.J.P. MARTIN, Min. Mag., 1931, 22, 519.
- 41 - J.M. ROBERTSON, J. chem. Soc., 1935, 615.
- 42 - W.P. MASON, Piezoelectric Crystals, Bell Laboratoires Series, 1950, édit: D.van NOSTRAND.
- 43 - A.J.C. WILSON, Acta Crystallogr., 1949, 2, 318.
- 44 - E.R. HOWELLS, D.C. PHILLIPS et D. ROGERS, Acta Crystallogr., 1950, 3, 210.
- 45 - E.C. SUBBARAO, G. SHIRANE et F. JONA, Acta Crystallogr., 1960, 13, 226.
- 46 - C.H. Mac GILLAVRY et H. VOS, Z. Krist., 1943, 105, 257.
- 47 - International Tables for Crystallography, The Kynock Press, BIRMINGHAM, 1952, t.1.

- 48 - A.J.C. WILSON, Nature, 1942, 150, 152.
- 49 - G. von ELLER, Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr., 1955, 78, 157.
- 50 - W.R. BUSING, K.O. MARTIN et H.A. LEVY, O.R.N.L.T.M. 305, 1962, Cont. W 7405.
- 51 - NGUYEN QUY DAO, Communication personnelle, 1966.
- 52 - R.S. ROTH, Acta Crystallogr., 1957, 10, 437.
- 53 - F. JONA et G. SHIRANE, Ferroelectric crystals, PERGAMON Press, N-Y., 1962, Vol.1, p.268.
- 54 - A. MAGNELI, Ark. Kemi, 1949, Band 1, n°24, 213.
- 55 - A. MAGNELI, Ark. Kemi, 1949, Band 1, n°32, 269.
- 56 - R. COMES, Mme M. LAMBERT et A. GUINIER, C.R. Acad. Sci., 1968, 266, 959.
- 57 - I.I. KRUTCHAN, Latv. Izvest. Akad. Nauk. SSSR., 1964, n°2, 8.
- 58 - P. BAXTER et N.J. HELICAR, J. amer. ceram. Soc., 1960, 43, n°11, 578.
- 59 - H. GILLIER-PANDRAUD et S. VOLIOTIS, Bull. Soc. Chim., A paraître.
- 60 - C.G.S. PHILLIPS et R.J.P. WILLIAMS, Inorganic Chemistry, Clarendon Press, 1965, OXFORD, T.1, p.176.
- 61 - A.F. EFIMOV, V.A. PCHELKIN, Y.P. SIMANOV, E.P. ARTAMANOVA et A.V. LAPITSKII, Vest. Mosk. Univ., 1954, 9, n°4, 77.
- 62 - B. HARDY, D.E.S., Paris, 1964.
- 63 - M. CHUBB, D.E.S., Paris, 1964.
- 64 - L.E. ORGEL, Discuss. Faraday Soc., 1958, n°26, 44, 138.
- 65 - A. BYSTROM et A. WESTGREN, Ark. Kemi, 1943, Band 16B, n°14, 1.
- 66 - R.C. EVANS, Chimie et structure cristalline, 1954, DUNOD, Paris, p.145.
- 67 - L. PAULING, The nature of Chemical Bond, 1960, CORNELL UNIV. PRESS, 3ème EDIT, N.Y., p.514, 559.
- 68 - A.F. WELLS, Structural inorganic chemistry, 1962, Clarendon Press, 3ème édit., p.78, 126.
- 69 - H. MEGAW, Acta Crystallogr., 1952, 5, 729.
- 70 - H. MEGAW, Acta Crystallogr., 1954, 7, 187.
- 71 - R.G. SHULMAN et S. SUGANO, Phys. Rev., 1963, 130, n°2, 506.
- 72 - G. BLASSE, J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, 26, 1191.
- 73 - A. MAGNELI et S. LAGERGREN, A.S.T.M., X. Ray. diffract. data, n°5 -0379.
- 74 - M. GASPERIN, Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 1963, LXXXVI, 386.

- 75 - M. GASPERIN, Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr., 1967, XC, 172.
- 76 - F. JONA, G. SHIRANE et R. PEPINSKY, Phys. Rev., 1955, 98, n°4, 903.
- 77 - V.A. ISUPOV, Bull. Akad. Sc. USSR., Phys. Ser., 1957, 21, n°3, 404.
- 78 - W.R. COOK et H. JAFFE, Phys. Rev., 1952, 88, 1426.
- 79 - W.R. COOK et H. JAFFE, Phys. Rev., 1953, 89, 1297.
- 80 - K. BRANDT, Arkiv. Kemi, 1943, Band 17A, n°15, 1.
- 81 - A. BYSTROM, B. HOK et B. MASON, Arkiv. Kemi, 1941, Band 15B, n°4, 1.
- 82 - E.J. FELTEN, Mat. Res. Bull., 1967, 2, 13.
- 83 - A.J. POLLARD, J. amer. ceram. Soc., 1961, 44, n°12, 630.
- 84 - H. KASPER, Monatsh. Chem., 1967, 98, 2104.
- 85 - Von G. BAYER, Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1962, 39, 535.
- 86 - H. KASPER, Rev. Chim. Minér., 1967, 4, 759.
- 87 - Y. BASKIN et D.C. SCHELL, J. amer. ceram. Soc., 1963, 46, n°4, 174.
- 88 - H. SCHROECKE, Beitr. Mineral. u Petrogr., 1961, 8, 92, 166.
- 89 - Von F. LAVES, G. BAYER et A. PANAGOS, Schw. Mineral u Pet. Mitt., 1963 43, 217.
- 90 - R.W. HARRISON et E.J. DELGROSSO, J. electrochem. Soc., 1963, 110, n°3, 205.
- 91 - H.J. GOLDSCHMIDT, Metallurgia, 1960, 62, 373, 211.
- 92 - A. BURDESE et M.L. BORLERA, Metall. italian., 1965, n°4, 150.
- 93 - E.J. FELTEN, P.G. SPRANG et S. ROSEN, J. am. ceram. Soc., 1966, 49, n°5, 273.
- 94 - A. MAGNELI, Arkiv. Kemi, 1941, Band 15B, n°3, 1.
- 95 - L. JAHNBERG, S. ANDERSON et A. MAGNELI, Acta Chem. Scand., 1959, 13, 1248.
- 96 - L. JAHNBERG, Acta chem. Scand., 1963, 71, 2548.
- 97 - H. BRUSSET, H. GILLIER-PANDRAUD et R. MAHE, C.R. Acad. Sci., 1966, 263, 217.
- 98 - F. GALASSO, L. KATZ et R. WARD, J. amer. chem. Soc., 1959, LXXXI, 5898.
- 99 - H.D. HESS et H.J. TRUMPOR, Am. Min., 1959, 44, n°1&2, 1.
- 100 - D. BODIOT, Rev. Chim. Minér., 1968, 5, 573.
- 101 - R. MAHE, Bull. Soc. Chim., 1966, 11, 3401.
- 102 - R. MAHE, Bull. Soc. Chim., 1967, 6, 1879.

- 103 - A. BYSTROM, Ark. Kemi, 1944, B18A, n°21,1.
- 104 - I.G. ISMAILZADE, Izvest. Akad. Nauk. SSSR., Ser. Fiz., 1958, 22, 1485.
- 105 - M. GASPERIN, Bull. Soc. Franç. Minér. Crist., 1960, LXXXIII, 1.21.
- 106 - J.H. STURDIVANT, Z. Kristallogr., 1930, 75, 88-108.
- 107 - M. GASPERIN, Bull. Soc. Franç. Minér. Crist., 1964, LXXXVII, 50.
- 108 - C.D. WHISTON et A.J. SMITH, Acta Crystallogr., 1967, 23, 82.
- 109 - I.G. ISMAILZADE, Sov. Phys. Crystallogr., 1960, 4, 618.
- 110 - G.K. LAYDEN, Mat. Res. Bull., 1967, 2, 533.
- 111 - I.G. ISMAILZADE, Kristallogr., 1959, 4, 658.
- 112 - A.D. WADSLEY, Acta Crystallogr., 1961, 14, 660 et 664.
- 113 - S. ANDERSON, Bull. Soc. Chim., 1965, 4, 1088.
- 114 - R. COLLONGUES, Mlle QUEYROUX, Mme PEREZ Y JORBA et J.C. GILLES, Bull. Soc. Chim., 1965, 4, 1141.
- 115 - E.F. BERTAUT, G. BUISSON, A. DURIF, J. MARESCHAL, M.C. MONTMORY et S. QUESNEL-AMBRUNAZ, Bull. Soc. Chim., 1965, 4, 1134.
- 116 - A. BYSTROM, Ark. Kemi, 1944, B18B, n°10,1.
- 117 - U. KODAMA, M. OSADA, O. KUMON et T. NISHIMOTO, Ceram. Bull., 1969, 48, n°12, 1122.
- 118 - G.A. SMOLENSKII, G.V. PISAREV, N.N. KRAINIK et I.G. SINII, Vest. Akad. Nauk, SSSR, 1969, 39, 8, 62.
- 119 - A.A. ANANEVA, G.I. GUSAKOVA et M.A. UGRYUMOVA, Kristallogr., 1965, 10, 3, 430.
- 120 - W.J. MERZ, Phys. Rev., 1949, 76, 1221.
- 121 - P. VQUSDEN et H..F. KAY, Phil. Mag., 1949, 40, 1019.
- 122 - B.V. STRIZHKOV et A.V. LAPITSKII, Zh. priklad. Khim., 1963, 36, 12, 2595.
- 123 - G. SHIRANE et R. PEPINSKY, Phys. Rev., 1953, 92, 504.
- 124 - J.K. HULM, Phys. Rev., 1953, 92, 504.
- 125 - G.A. SMOLENSKII et I. AGRANOVSKAIA, Dokl. Akad. Nauk.SSSR, 1954,97,237.
- 126 - I.G. ISMAILZADE, Kristallogr., 1960, 5, n°2, 268.
- 127 - P.B. JAMIESON, S.C. ABRAHAMS et J.L. BERNSTEIN, J. Chem. Phys., 1968, 48, 11,5.
- 128 - B.V. STRIZHKOV et A.V. LAPITSKII, Izvest. vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. SSSR, 1964, 7, n°3.

- 129 - I.N. VENEVTSEV et G.S. ZHDANOV, Bull. Acad. Sc. USSR., 1957, 21,
n°2, 277.
- 130 - P.S. MIKHAILOV et B.A. ROTENBERG, Bull. Acad. Sc. USSR., 1960, 24,
10, 12.
- 131 - V.M. GUREVICH et I.S. REZ, Bull. Acad. Sc. USSR., 1960, 24, 10, 1258.
- 132 - A. CARRINGTON, Mol. Phys., 1960, 3, 233.
- 133 - N.C. STEPHENSON, Acta Crystallogr., 1965, 18, 496.
- 134 - N.C. STEPHENSON, Acta Crystallogr., 1968, B24, 637.
- 135 - D.C. CRAIG et N.C. STEPHENSON, Acta Crystallogr., 1969, B25, 2071.
- 136 - B.C. FRAZER, H. DANNER et R. PEPINSKY, Phys. Rev., 1955, 100, 745.
- 137 - G. SHIRANE, R. PEPINSKY et B.C. FRAZER, Acta Crystallogr., 1956, 9,
131.
- 138 - F. JONA, G. SHIRANE, F. MAZZI et R. PEPINSKY, Phys. Rev., 1957, 105,
n°3, 849.
- 139 - G.V. BAZDUEV et E.I. KRYLOV, Zh. Neorg. Khim., 1969, 14, n°12, 3196.
- 140 - J.P. CUMMINGS et S.H. SIMONSEN, The amer. miner., 1970, 55, 90.
- 141 - J.F. ROWLAND, N.F. BRIGHT et A. JONGEJAN, Adv. X-ray. Analysis, 1958,
2, 97.
- 142 - J.K. BRANDON et H.D. MEGAW, Phil. Mag., 1969, 21, 169, 189.

APPENDICE I

Programme de la méthode de HOWELLS, PHILLIPS et ROGERS (A trois dimensions).

```
C  A,B,C,ALPHA,BETA,GAMMA= PARAM. RECIP. ET CØS DES ANGLES RECIP.
C  AIABS= INTENS. DIFFRACT. A L ECHELLE ABS.
C  K(I),L(I), AIAB1(I)= INDIC. ET INTENS. DES REFLEX. DU 1ER DØMAINE.
C  K(J),L(J), AIAB2(J)= INDIC. ET INTENS. DES REFLEX. DU 2EME DØM..
C  K(K),L(K), AIAB3(K)= INDIC. ET INTENS. DES REFLEX. DU 3EME DØM..
C  AIN= NØMB. DE REFLEX. AVEC KxL DIFF. DE 0. )
C  CIN= NØMB. PØND. A 0.5 DES REFLEX. AVEC KxL=0 ) DØMAINE N.
C  FIN= NØMB. TØTAL PØND. DES REFLEX. )
C  FEIN= NØMB. TØTAL DES REFLEX.. )
C  G1ØN=NBRE DE REFLEX. (HxK DIFF. 0) AVEC AIABN INF.ØU EG. AUX N1P1.
C  D1ØN=NBRE PØND. DE REFLEX. (HxK=0) AVEC AIABN INF.ØU = AUX N1P1.
C  U1P1,D1P1,T1P1=FRACT. DES INTENS. MØYEN. LØCAL. DES DØM. 1,2,3.
C  URP1,URP2,URP3=PRØP. DE REFLEX. INF.ØU = AUX FRACT.U1P1,D1P1,T1P1.
C  Y=F(X)= PØURCENTAGE MØYEN DE REFLEXIØNS DØNT LES INTENSITES
C  SØNT INF. ØU = A UNE FRACTION X DES INTENSITES MØYENNES LØCALES.
```

DIMENSION AIAB1(100),AIAB2(100),AIAB3(100)

DIMENSION IH1(100), IK1(100),IL1(100)

DIMENSION IH2(100), IK2(100),IL2(100)

DIMENSION IH3(100), IK3(100),IL3(100)

DIMENSION URP1(10),URP2(10),URP3(10)

DIMENSION Y(10)

WRITE(3,58)

WRITE(3,57)

I1=0

I2=0

I3=0

I=0

J=0

K=0

CI1=0.

CI2=0.

CI3=0.

SIAB1=0.

SIAB2=0.

SIAB3=0.

READ(2,51) ALAMB,A,B,C

READ(2,50) ALPHA,BETA,GAMMA

C

C

CALCUL DES SIN TETA

WRITE(3,60)A,B,C

WRITE(3,77)ALPHA,BETA,GAMMA

WRITE(3,55)

4 READ(2,52) IH,IK,IL,FABS

AIABS=FABS*FABS

IF(IH-100) 8,9,9

8 AH=IH

AK=IK

```

AL=IL
S1=(AH*A)**2.+(AK*B)**2.+(AL*C)**2.
S2=2.*AK*AL*B*C*ALPHA
S3=2.*AL*AH*C*A*BETA
S4=2.*AH*AK*A*B*GAMMA
S=0.25*(S1+S2+S3+S4)
STETA=SQRT(S)

```

```

C
C          TRI    DES REFLEXIONS DU DØMAINE 1.

```

```

IF(STETA-0.2) 4,6,6
6 IF(STETA-0.6) 7,28,28
7 I=I+1
  IH1(I)=IH
  IK1(I)=IK
  IL1(I)=IL
  AIAB1(I)=AIABS
  IF(IH1(I)*IK1(I)*IL1(I)) 10,11,10
10 I1=I1+1
  SIAB1=SIAB1+AIAB1(I)
  GØ TØ 31
11 CI1=CI1+0.5
  SIAB1=SIAB1+(AIAB1(I)*0.5)
31 WRITE (3,65)
  WRITE (3,61) IH1(I),IK1(I),IL1(I),STETA,AIAB1(I)
  GØ TØ 4

```

```

C
C          TRI    DES REFLEXIONS DU DØMAINE 2.

```

```

28 IF(STETA-0.8) 12,13,13
12 J=J+1
  IH2(J)=IH
  IK2(J)=IK
  IL2(J)=IL
  AIAB2(J)=AIABS
  IF(IH2(J)*IK2(J)*IL2(J))14,15,14
14 I2=I2+1
  SIAB2=SIAB2+AIAB2(J)
  GØ TØ 33
15 CI2=CI2+0.5
  SIAB2=SIAB2+(AIAB2(J)*0.5)
33 WRITE(3,66)
  WRITE(3,61) IH2(J),IK2(J),IL2(J),STETA,AIAB2(J)
  GØ TØ 4

```

```

C
C          TRI    DES REFLEXIONS DU DØMAINE 3.

```

```

13 IF(STETA-1.) 16,4,4
16 K=K+1
  IH3(K)=IH
  IK3(K)=IK
  IL3(K)=IL
  AIAB3(K)=AIABS
  IF(IH3(K)*IK3(K)*IL3(K)) 18,19,18

```

```
18 I3=I3+1
   SIAB3=SIAB3+AIAB3(K)
   GO TO 32
19 CI3=CI3+0.5
   SIAB3=SIAB3+(AIAB3(K)*0.5)
32 WRITE(3,67)
   WRITE(3,61) IH3(K),IK3(K),IL3(K),STETA,AIAB3(K)
   GO TO 4
C   D/O DE REFLEX. DONT L INTENS. EST INFER. DU EG. A L INTENS.
C   MOYENNE LOCALE DU DOMAINE 1.
9 AI1=I1
  FI1=AI1+CI1
  FEI1=AI1+(2*CI1)
  U110=SIAB1/(FI1)
  WRITE(3,70)
  WRITE(3,53)AI1,CI1,FI1,FEI1
  II1=FEI1+0.0001
C
C
DO 40 NU=1,10
  ANU=NU
  U1P1=(U110*0.1)*ANU
  WRITE(3,64) NU,U1P1
  D101=0.
  F101=0.
  J101=0
C
DO 43 I=1,II1
  IF (AIAB1(I)-U1P1) 100,43,43
100 IF(IH1(I)*IK1(I)*IL1(I)) 102,103,102
102 J101=J101+1
   GO TO 43
103 D101=D101+0.5
43 CONTINUE
C
G101=J101
F101=D101+G101
WRITE(3,54) G101,D101,F101
URP1(NU)=(F101*100)/FI1
WRITE(3,56)URP1(NU)
40 CONTINUE
C   D/O DE REFLEX. DONT L INTENS. EST INFER. DU EG. A L INTENS.
C   MOYENNE LOCALE DU DOMAINE 2.
AI2=I2
FI2=AI2+CI2
FEI2=AI2+(2*CI2)
D110=SIAB2/(FI2)
WRITE(3,71)
WRITE(3,53)AI2,CI2,FI2,FEI2
II2=FEI2+0.0001
C
C
```

```

DØ 41 ND=1,10
AND=ND
D1P1=(D110*0.1)*AND
WRITE(3,68)ND,D1P1
D102=0.
F102=0.
J102=0

```

C

```

DØ 44 J=1,II2
IF(AIAB2(J)-D1P1)101,44,44
101 IF(IH2(J)*IK2(J)*IL2(J)104,105,104
104 J102=J102+1
GØ TØ 44
105 D102=D102+0.5
44 CØNTINUE

```

C

```

G102=J102
F102=D102+G102
WRITE(3,59)G102,D102,F102
URP2(ND)=(F102*100)/FI2
WRITE(3,63)URP2(ND)
41 CØNTINUE

```

C O/O DE REFLEX. DØNT L INTENS. EST INFER. ØU EG. A L INTENS.

C MØYENNE LØCALE DU DØMAINE 3.

```

AI3=I3
FI3=AI3+CI3
FEI3=AI3+(2*CI3)
T110=SIAB3/(FI3)
WRITE(3,72)
WRITE(3,53)AI3,CI3,FI3,FEI3
II3=FEI3+0.0001

```

C

C

```

DØ 42 NT=1,10
ANT=NT
T1P1=(T110*0.1)*ANT
WRITE(3,69)NT,T1P1
D103=0.
F103=0.
J103=0

```

C

```

DØ 45 K=1,II3
IF(AIAB3(K)-T1P1)106,45,45
106 IF(IH3(K)*IK3(K)*IL3(K)) 107,108,107
107 J103=J103+1
GØ TØ 45
108 D103=D103+0.5
45 CØNTINUE

```

C

```

G103=J103
F103=D103+G103
WRITE(3,62)G103,D103,F103
URP3(NT)=(F103*100)/FI3
WRITE(3,74)URP3(NT)
42 CØNTINUE

```

C
C

```
WRITE(3,73)
DØ 46 IB=1,10
Y(IB)=(URP1(IB)+URP2(IB)+URP3(IB))/3.
AX=IB
BX=(AX+0.0001)*0.1
WRITE(3,76)BX
WRITE(3,75)Y(IB)
```

46 CONTINUE

C

```
50 FØRMAT(3(F10.6,5X))
51 FØRMAT(4(F10.6,5X))
52 FØRMAT(3I9,5X,F6.2)
53 FØRMAT(4(F5.1,2X))
54 FØRMAT(7H G101=F6.2,3X,7H D101=F6.2,3X,7H F101=F6.2)
55 FØRMAT(//41H H      K      L      SINTETA      INTENSITE)

56 FØRMAT(7H URP1=F6.1)
57 FØRMAT (//28H METHØDE A TRØIS DIMENSIONNS)
58 FØRMAT(41H METHØDE DE HØWELLS, PHILLIPS ET RØGERS)
59 FØRMAT(7H G102=F6.2,3X,7H D102=F6.2,3X,7H F102=F6.2)
60 FØRMAT(//4H A= F8.6,2X,4H B= F8.6,2X,4H C=F8.6)
61 FØRMAT(2(I3,3X),I3,5X,F6.4,5X,F10.1)
62 FØRMAT(7H G103=F6.2,3X,7H D103= F6.2,3X,7H F103=F6.2)
63 FØRMAT(7H URP2=F6.1)
64 FØRMAT(// 5H NU=I3,5X, 7H U1P1= F10.1)
65 FØRMAT(//11H DØMAINE 1.)
66 FØRMAT(//11H DØMAINE 2.)
67 FØRMAT(//11H DØMAINE 3.)
68 FØRMAT(//5H ND= I3,5X,7H D1P1=F10.1)
69 FØRMAT(//5H NT= I3,5X,7H T1P1=F10.1)
70 FØRMAT(/26H AI1      CI1      FI1  FEI1)
71 FØRMAT(/26H AI2      CI2      FI2  FEI2)
72 FØRMAT(/26H AI3      CI3      FI3  FEI3)
73 FØRMAT(1H1)
74 FØRMAT(7H URP3= F6.1)
75 FØRMAT(15H              Y= F6.2)
76 FØRMAT(//15H           X= F6.1)
77 FØRMAT(/8H ALPHA= F8.6,2X,7H BETA= F8.6,2X,8H GAMMA= F8.6)
  STØP
  END
```

APPENDICE II

Liste des F_c et F_o de la structure de $PbNb_2O_6$ rhomboédrique

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
0	3	0	776	791	5	6	2	98	108
0	6	0	674	649	6	1	2	161	137
0	9	0	475	485	6	4	2	181	129
1	1	0	113	258	6	7	2	175	137
1	4	0	182	232	7	2	2	93	67
1	7	0	180	189	7	5	2	128	77
1	10	0	152	163	8	3	2	195	154
2	2	0	238	265	9	1	2	187	137
2	5	0	174	200	9	4	2	185	127
2	8	0	146	189	10	2	2	148	109
3	3	0	663	742	0	3	3	139	144
3	6	0	636	521	0	6	3	87	114
3	9	0	388	371	0	9	3	63	73
4	1	0	230	232	3	0	3	204	154
4	4	0	260	232	6	0	3	58	68
4	7	0	118	168	9	0	3	66	103
5	2	0	231	201	1	1	3	468	664
5	5	0	194	202	1	4	3	545	573
5	8	0	127	167	1	7	3	382	423
6	3	0	573	521	2	2	3	490	569
6	6	0	430	405	2	5	3	447	474
7	1	0	182	189	2	8	3	342	348
7	4	0	128	168	3	3	3	95	106
8	2	0	170	189	3	6	3	69	100
8	5	0	134	167	3	9	3	48	82
9	3	0	375	371	4	1	3	455	597
10	1	0	149	163	4	4	3	538	438
0	2	1	81	57	4	7	3	433	343
0	5	1	183	145	5	2	3	670	468
0	8	1	138	120	5	5	3	447	375
0	11	1	233	189	5	8	3	252	282
1	0	1	54	94	6	3	3	69	84
4	0	1	201	197	6	6	3	45	65
7	0	1	89	115	7	1	3	545	419
10	0	1	123	137	7	4	3	450	342
1	3	1	32	29	8	2	3	400	351
1	6	1	109	130	8	5	3	252	284
1	9	1	126	127	9	3	3	45	66
2	1	1	n.o.	38	0	2	4	126	162
2	4	1	98	125	0	5	4	276	260
2	7	1	65	51	0	8	4	222	196
2	10	1	81	102	0	11	4	267	259
3	2	1	93	65	1	0	4	98	120

3	5	1	166	147	4	0	4	76	66
3	8	1	193	163	7	0	4	76	66
4	3	1	137	150	10	0	4	94	64
4	6	1	81	117	1	3	4	151	116
4	9	1	75	115	1	6	4	91	40
5	1	1	53	39	1	9	4	114	45
5	4	1	78	53	2	1	4	99	108
5	7	1	68	73	2	4	4	n.o.	2
6	2	1	105	83	2	7	4	79	55
6	5	1	135	129	2	10	4	62	38
7	3	1	171	156	3	2	4	175	175
7	6	1	87	127	3	5	4	275	234
8	1	1	60	44	3	8	4	273	226
8	4	1	59	36	4	3	4	59	21
9	2	1	104	82	4	6	4	63	36
0	1	2	106	126	5	1	4	115	145
0	4	2	202	172	5	4	4	52	47
0	7	2	132	130	5	7	4	n.o.	16
0	10	2	193	153	6	2	4	127	170
2	0	2	n.o.	11	6	5	4	181	203
5	0	2	78	108	7	3	4	111	75
8	0	2	156	121	7	6	4	54	73
11	0	2	148	170	8	1	4	99	113
1	2	2	96	69	8	4	4	88	58
1	5	2	55	21	9	2	4	140	144
1	8	2	n.o.	18	0	1	5	112	140
1	11	2	n.o.	4	0	4	5	81	99
2	3	2	51	41	0	7	5	83	117
2	6	2	104	80	0	10	5	78	102
2	9	2	101	74	2	0	5	250	348
3	1	2	37	52	5	0	5	215	223
3	4	2	253	187	8	0	5	258	273
3	7	2	224	160	1	2	5	160	159
4	2	2	162	129	1	5	5	235	197
4	5	2	103	64	1	8	5	211	155
4	8	2	80	33	2	3	5	260	246
5	3	2	89	133	2	6	5	267	218
2	9	5	208	198	8	1	7	100	109
3	1	5	106	196	9	2	7	108	56
3	4	5	107	80	0	1	8	162	219
3	7	5	69	89	0	4	8	124	235
4	2	5	115	124	0	7	8	175	224
4	5	5	170	98	2	0	8	97	146
4	8	5	163	115	5	0	8	123	138
5	3	5	280	290	8	0	8	129	178
5	6	5	250	229	1	2	8	205	227
6	1	5	100	106	1	5	8	237	151
6	4	5	110	65	1	8	8	202	116
7	2	5	122	112	2	3	8	166	169
7	5	5	129	94	2	6	8	162	145
8	3	5	310	264	3	1	8	148	189
9	1	5	109	93	3	4	8	246	249
0	3	6	900	983	3	7	8	189	218
0	6	6	845	836	4	2	8	202	191
0	9	6	550	612	4	5	8	256	136
3	0	6	955	1005	5	3	8	136	172
6	0	6	845	800	5	6	8	116	141
9	0	6	550	604	6	1	8	107	201

3 0 6	550	624	6 1 8	197	221
1 1 6	327	338	6 4 8	218	194
1 4 6	451	327	7 2 8	255	177
1 7 6	330	261	8 3 8	132	188
1 10 6	224	231	9 1 8	271	184
2 2 6	400	330	0 3 9	122	214
2 5 6	334	260	0 6 9	105	159
2 8 6	253	260	0 9 9	78	146
3 3 6	875	889	3 0 9	212	239
3 6 6	634	673	6 0 9	105	157
4 1 6	451	304	9 0 9	99	162
4 4 6	400	312	1 1 9	417	422
4 7 6	220	234	1 4 9	377	376
5 2 6	334	289	1 7 9	320	311
5 5 6	275	273	2 2 9	408	400
6 3 6	634	689	2 5 9	380	337
6 6 6	780	525	2 8 9	290	265
7 1 6	330	263	3 3 9	115	175
7 4 6	220	234	3 6 9	80	130
8 2 6	253	256	4 1 9	377	397
10 1 6	209	227	4 4 9	350	328
0 2 7	133	175	5 2 9	380	334
0 5 7	100	83	5 5 9	325	282
0 8 7	81	75	6 3 9	80	141
1 0 7	192	266	7 1 9	320	305
4 0 7	300	269	8 2 9	290	268
7 0 7	205	228	0 2 10	237	220
10 0 7	202	206	0 5 10	276	274
1 3 7	240	221	0 8 10	233	252
1 6 7	231	210	1 0 10	153	175
1 9 7	225	198	4 0 10	108	122
2 1 7	165	138	7 0 10	83	134
2 4 7	222	216	1 3 10	206	179
2 7 7	174	180	1 6 10	165	133
3 2 7	59	109	2 1 10	176	212
3 5 7	115	65	2 4 10	217	136
3 8 7	111	86	2 7 10	189	120
4 3 7	253	243	3 2 10	202	226
4 6 7	240	230	3 5 10	262	242
5 1 7	82	133	4 3 10	168	120
5 4 7	165	165	5 1 10	176	204
6 2 7	79	77	5 4 10	153	149
6 5 7	69	88	6 2 10	213	208
7 3 7	264	245	8 1 10	157	166

APPENDICE III

Distances interatomiques en Å des atomes de la structure de PbNb_2O_6 rhomboédrique (ceux-ci sont ordonnés comme il est indiqué sur la figure 49).

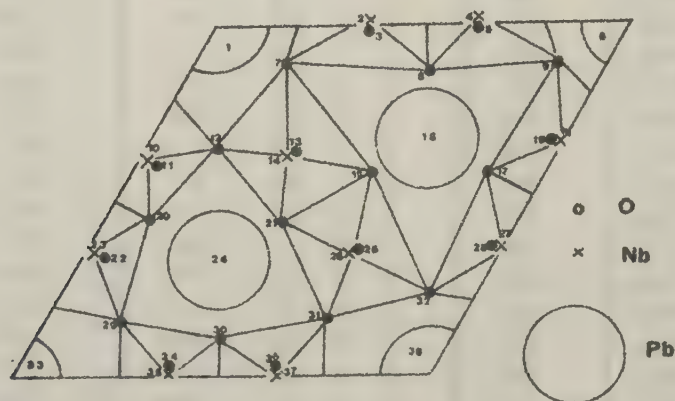


Fig.49 - PbNb_2O_6 rhomboédrique - Distances interatomiques

Pb (1) - Pb (16)	6.07	Pb (16) - Nb (2)	3.77
Pb (1) - Pb (24)	6.06	Pb (16) - Nb (4)	3.77
Pb (6) - Pb (16)	6.07	Pb (16) - Nb (18)	3.77
Pb (16) - Pb (24)	6.07	Pb (16) - Nb (27)	3.77
Pb (24) - Pb (33)	6.06	Pb (16) - Nb (14)	3.77
		Pb (16) - Nb (26)	3.77
Pb (1) - Nb (2)	4.10	Pb (38) - Nb (27)	4.10
Pb (1) - Nb (10)	4.10	Pb (38) - Nb (26)	4.10
Pb (1) - Nb (14)	4.10	Pb (38) - Nb (37)	4.10
Pb (24) - Nb (10)	3.92	Pb (33) - Nb (23)	4.10
Pb (24) - Nb (23)	3.92	Pb (33) - Nb (35)	4.10
Pb (24) - Nb (26)	3.92	Pb (6) - Nb (4)	4.10
Pb (24) - Nb (14)	3.92	Pb (6) - Nb (18)	4.10

Pb (1) - O (7)	2.55	Nb (23) - Nb (35)	3.66
Pb (1) - O (12)	3.80	Nb (10) - Nb (23)	3.22
Pb (1) - O (11)	3.64	Nb (10) - Nb (14)	3.66
Pb (6) - O (5)	3.64	Nb (2) - O (3)	1.78
Pb (6) - O (9)	2.55	Nb (2) - O (77)	2.14
Pb (6) - O (19)	3.64	Nb (2) - O (8)	2.13
Pb (16) - O (7)	4.17	Nb (4) - O (5)	1.78
Pb (16) - O (8)	2.57	Nb (4) - O (8)	2.12
Pb (16) - O (9)	4.17	Nb (4) - O (9)	2.14
Pb (16) - O (17)	2.57	Nb (14) - O (7)	2.14
Pb (16) - O (32)	4.17	Nb (14) - O (15)	2.12
Pb (16) - O (15)	2.57	Nb (14) - O (21)	2.09
Pb (16) - O (19)	3.92	Nb (14) - O (12)	1.90
Pb (16) - O (28)	3.92	Nb (14) - O (13)	1.78
Pb (16) - O (25)	3.92	Nb (10) - O (12)	1.88
Pb (24) - O (12)	3.80	Nb (10) - O (11)	1.78
Pb (24) - O (13)	3.01	Nb (10) - O (20)	2.09
Pb (24) - O (21)	2.55	Nb (23) - O (20)	2.09
Pb (24) - O (25)	3.01	Nb (23) - O (22)	1.78
Pb (24) - O (31)	3.81	Nb (23) - O (29)	1.89
Pb (24) - O (30)	2.55	Nb (35) - O (29)	1.90
Pb (24) - O (29)	3.81	Nb (35) - O (30)	2.09
Pb (24) - O (22)	3.01	Nb (35) - O (34)	1.78
Pb (24) - O (20)	2.55	Nb (37) - O (30)	2.09
Pb (24) - O (11)	3.01	Nb (37) - O (31)	1.89
Pb (33) - O (22)	3.64	Nb (26) - O (15)	2.12
Pb (33) - O (29)	3.79	Nb (26) - O (25)	1.78
Pb (33) - O (34)	3.64	Nb (26) - O (21)	2.09
Pb (38) - O (28)	3.64	Nb (26) - O (31)	1.89
Pb (38) - O (32)	2.55	Nb (26) - O (32)	2.14
Pb (38) - O (31)	3.80	Nb (18) - O (9)	2.14
Pb (38) - O (36)	3.64	Nb (18) - O (17)	2.12
		Nb (18) - O (19)	1.78
Nb (4) - Nb (18)	3.60	Nb (27) - O (17)	2.12
Nb (18) - Nb (27)	3.22	Nb (27) - O (28)	1.78
Nb (2) - Nb (4)	3.22	Nb (27) - O (32)	2.14
Nb (2) - Nb (14)	3.60	O (3) - O (7)	2.71
Nb (14) - Nb (26)	3.22	O (3) - O (8)	3.23
Nb (26) - Nb (27)	3.60	O (5) - O (8)	3.23
Nb (26) - Nb (37)	3.66	O (5) - O (19)	2.71

0 (8)	-	0 (9)	3.55
0 (9)	-	0 (19)	2.71
0 (17)	-	0 (19)	3.23
0 (17)	-	0 (28)	3.23
0 (28)	-	0 (32)	2.71
0 (32)	-	0 (15)	3.55
0 (15)	-	0 (21)	2.69
0 (21)	-	0 (31)	2.67
0 (31)	-	0 (32)	2.80
0 (32)	-	0 (25)	2.71
0 (25)	-	0 (21)	2.52
0 (15)	-	0 (25)	3.23
0 (25)	-	0 (32)	2.71
0 (7)	-	0 (8)	3.55
0 (7)	-	0 (15)	3.55
0 (7)	-	0 (13)	2.71
0 (13)	-	0 (15)	3.23
0 (13)	-	0 (21)	2.52
0 (12)	-	0 (13)	2.55
0 (12)	-	0 (21)	2.68
0 (11)	-	0 (12)	2.54
0 (11)	-	0 (20)	2.52
0 (20)	-	0 (22)	2.52
0 (22)	-	0 (29)	2.54
0 (29)	-	0 (34)	2.52
0 (30)	-	0 (34)	2.52
0 (30)	-	0 (36)	2.51

APPENDICE IV

Liste des F_c et F_o de la structure de $Pb_{0.7}Ba_{0.3}Nb_2O_6$

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
0	2	0	256	216	0	16	3	126	85
0	4	0	257	217	0	18	1	327	369
0	6	0	100	81	0	18	2	122	145
0	8	0	285	313	0	18	3	338	299
0	10	0	113	116	0	20	1	176	188
0	12	0	315	251	0	20	2	191	225
0	14	0	432	476	0	22	1	242	218
0	16	0	216	221	1	3	0	54	72
0	18	0	113	159	1	5	0	262	232
0	20	0	192	246	1	7	0	53	54
0	22	0	140	158	1	9	0	247	276
0	0	1	190	170	1	9	3	185	151
0	0	2	1272	1260	1	11	0	99	128
0	0	4	806	718	1	13	0	125	106
0	2	1	245	303	1	15	0	71	94
0	2	2	155	181	1	17	0	95	123
0	2	3	162	194	1	19	0	209	212
0	2	4	122	128	1	1	4	32	19
0	4	1	585	501	1	3	1	366	312
0	4	2	195	185	1	3	3	241	228
0	4	3	359	340	1	3	4	46	43
0	4	4	107	135	1	5	1	308	373
0	6	1	298	251	1	5	2	244	184
0	6	2	94	47	1	5	3	282	258
0	6	3	241	202	1	5	4	146	117
0	6	4	38	15	1	7	1	89	93
0	8	1	208	203	1	7	2	52	42
0	8	2	245	267	1	7	3	66	55
0	8	3	179	177	1	7	4	36	30
0	10	1	582	629	1	9	1	283	217
0	10	2	102	77	1	9	2	230	216
0	10	3	502	466	1	9	4	140	134
0	12	1	71	61	1	11	1	221	238
0	12	2	246	205	1	11	2	92	109
0	12	3	68	41	1	11	3	161	184
0	12	4	172	135	1	11	4	64	78
0	14	1	40	13	1	13	1	83	79
0	14	2	432	416	1	13	2	92	94
0	14	3	63	13	1	13	3	54	65
0	16	1	175	111	1	13	4	51	70
0	16	2	234	199	1	15	1	67	100

h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c
1	15	2	79	82	2	20	2	63	78
1	15	3	58	75	2	22	0	174	127
1	17	1	84	71	2	22	1	160	148
1	17	2	103	108	3	1	1	403	391
1	17	3	70	55	3	1	2	83	72
1	19	1	105	113	3	1	3	300	269
1	19	2	180	191	3	1	4	41	58
1	21	1	34	22	3	3	1	138	178
2	0	1	191	210	3	5	0	526	436
2	0	2	94	129	3	5	1	92	82
2	0	3	107	143	3	5	2	456	373
2	0	4	89	92	3	5	3	103	89
2	2	0	190	183	3	5	4	307	255
2	2	2	147	132	3	7	0	187	211
2	2	4	76	81	3	7	1	174	176
2	4	0	116	67	3	7	2	194	162
2	4	1	677	580	3	7	3	118	114
2	4	2	86	74	3	7	4	109	103
2	4	3	444	400	3	9	0	504	518
2	4	4	48	68	3	9	1	207	218
2	6	0	581	604	3	9	2	399	427
2	6	1	195	212	3	9	3	218	166
2	6	2	624	498	3	9	4	270	288
2	6	3	96	138	3	11	0	201	144
2	6	4	423	337	3	11	1	187	187
2	8	0	309	294	3	11	2	198	126
2	8	1	209	180	3	11	3	176	137
2	8	2	290	244	3	11	4	142	92
2	8	3	162	150	3	13	0	66	66
2	8	4	192	169	3	13	1	204	220
2	10	0	246	270	3	13	2	71	58
2	10	1	261	276	3	13	3	153	168
2	10	2	213	234	3	13	4	75	44
2	10	3	176	210	3	15	0	52	44
2	10	4	150	171	3	15	1	148	179
2	12	0	147	142	3	15	2	68	37
2	12	1	266	293	3	15	3	134	138
2	12	2	152	122	3	17	0	182	199
2	12	3	290	224	3	17	1	180	186
2	12	4	73	87	3	17	2	153	179
2	14	0	391	463	3	17	3	140	153
2	14	1	197	207	3	19	0	105	73
2	14	2	436	406	3	19	1	228	272
2	14	3	183	174	3	19	2	89	65
2	16	0	89	117	3	21	0	84	81
2	16	1	260	282	3	21	1	49	80
2	16	2	82	105	4	0	1	534	534
2	16	3	240	224	4	0	2	158	201
2	18	0	137	173	4	0	3	473	385
2	18	1	167	177	4	0	4	128	151
2	18	2	130	155	4	2	1	737	697
2	18	3	153	149	4	2	2	111	126
2	20	0	50	85	4	2	3	627	501
2	20	1	57	70	4	2	4	98	109

h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c
4	4	0	438	470	5	7	4	43	38
4	4	1	98	79	5	9	0	12	27
4	4	2	377	375	5	9	1	31	29
4	4	3	39	35	5	9	2	28	15
4	4	4	265	246	5	9	3	22	12
4	6	1	252	274	5	9	4	42	21
4	6	2	229	259	5	11	0	339	371
4	8	0	604	604	5	11	1	169	183
4	8	1	184	145	5	11	2	295	314
4	8	2	479	482	5	11	3	184	141
4	8	3	142	109	5	11	4	254	217
4	8	4	348	312	5	13	0	180	158
4	10	0	183	216	5	13	1	272	315
4	10	1	175	219	5	13	2	153	133
4	10	2	149	186	5	13	3	223	234
4	10	3	130	169	5	15	0	121	140
4	10	4	142	136	5	15	1	147	196
4	12	0	233	277	5	15	2	133	122
4	12	1	152	208	5	15	3	146	157
4	12	2	212	241	5	17	0	175	160
4	12	3	205	175	5	17	1	210	227
4	12	4	174	175	5	17	2	162	137
4	14	0	194	192	5	17	3	236	179
4	14	1	416	396	5	19	0	115	151
4	14	2	186	160	5	19	1	76	91
4	14	3	355	306	5	19	2	90	137
4	16	0	118	130	5	21	0	23	40
4	16	1	145	169	5	21	1	34	55
4	16	2	93	118	6	0	1	70	43
4	16	3	198	137	6	0	2	252	204
4	20	0	336	361	6	0	3	91	55
4	20	1	140	178	6	0	4	165	128
4	20	2	396	327	6	2	0	582	554
4	22	0	248	276	6	2	1	162	160
4	22	1	197	219	6	2	2	528	457
5	1	1	305	270	6	2	3	91	102
5	1	2	265	220	6	2	4	331	308
5	1	3	254	189	6	4	0	196	232
5	1	4	174	131	6	4	1	215	216
5	3	0	487	532	6	4	2	165	204
5	3	1	85	46	6	4	3	126	150
5	3	2	500	436	6	4	4	133	149
5	3	3	49	31	6	6	0	229	256
5	3	4	343	289	6	6	1	462	433
5	5	0	178	205	6	6	2	177	207
5	5	1	152	182	6	6	3	352	318
5	5	2	169	169	6	6	4	142	144
5	5	3	108	139	6	8	0	194	161
5	5	4	99	119	6	8	1	714	713
5	7	0	100	105	6	8	2	156	140
5	7	1	74	56	6	8	3	578	527
5	7	2	87	71	6	8	4	112	104
5	7	3	77	50	6	10	0	395	366

h	k	l	F _D	F _C	h	k	l	F _D	F _C
6	10	1	143	104	7	15	3	51	38
6	10	2	358	304	7	17	0	86	78
6	10	3	108	78	7	17	1	57	75
6	10	4	240	205	7	17	2	85	70
6	12	0	297	322	7	17	3	41	61
6	12	1	283	319	7	19	1	58	90
6	12	2	260	288	7	19	2	81	96
6	12	3	213	249	7	19	3	18	24
6	12	4	215	217	7	21	0	35	60
6	14	0	158	164	7	21	1	37	44
6	14	2	149	149	8	0	1	261	299
6	16	0	308	339	8	0	2	315	271
6	16	1	281	299	8	0	3	182	207
6	16	2	271	304	8	0	4	170	198
6	16	3	217	248	8	2	0	617	538
6	18	0	321	292	8	2	1	348	337
6	18	1	58	39	8	2	2	369	431
6	18	2	329	262	8	2	3	284	277
6	20	0	192	190	8	2	4	346	289
6	20	1	229	213	8	4	0	479	496
6	20	2	223	171	8	4	1	198	150
7	1	2	34	23	8	4	2	457	401
7	1	3	63	46	8	4	3	118	94
7	1	4	25	17	8	4	4	278	263
7	3	0	246	200	8	6	0	455	408
7	3	1	181	187	8	6	1	595	515
7	3	2	191	159	8	6	2	364	322
7	3	3	163	138	8	6	3	364	382
7	3	4	164	106	8	6	4	193	202
7	5	0	103	132	8	8	0	138	136
7	5	1	113	83	8	8	1	316	321
7	5	2	138	115	8	8	3	248	252
7	5	3	90	72	8	8	4	96	74
7	5	4	114	85	8	10	0	182	218
7	7	0	67	86	8	10	1	146	173
7	7	1	90	86	8	10	2	194	187
7	7	2	65	66	8	10	3	117	132
7	7	3	47	56	8	10	4	138	133
7	7	4	59	41	8	12	0	465	429
7	9	0	93	126	8	12	1	77	94
7	9	1	103	88	8	12	2	348	383
7	9	2	153	104	8	12	3	67	77
7	9	3	111	70	8	14	0	138	121
7	9	4	89	71	8	14	1	226	206
7	11	0	80	127	8	14	2	142	104
7	11	1	204	200	8	14	3	213	163
7	11	2	78	117	8	16	0	288	303
7	11	3	142	157	8	16	1	70	64
7	11	4	64	92	8	16	2	291	271
7	13	0	123	130	8	16	3	79	56
7	13	1	31	65	8	18	0	152	184
7	13	2	105	116	8	18	1	82	97
7	13	3	69	53	8	18	2	147	167
7	15	0	85	75	8	20	0	148	183
7	15	1	28	47	8	20	1	233	260
7	15	2	84	65	9	1	1	513	441

h	k	l	F _o	F _c	k	k	l	F _o	F _c
9	1	2	85	57	10	6	1	51	81
9	1	3	395	317	10	6	3	64	74
9	1	4	36	17	10	6	4	310	275
9	3	0	415	365	10	8	0	218	216
9	3	1	496	372	10	8	1	200	189
9	3	2	320	290	10	8	2	238	194
9	3	3	274	277	10	8	3	187	151
9	3	4	168	185	10	8	4	169	147
9	5	0	154	144	10	10	0	350	344
9	5	1	196	146	10	10	1	67	28
9	5	2	84	117	10	10	2	252	301
9	5	3	142	114	10	10	3	68	27
9	5	4	83	80	10	12	0	88	129
9	7	0	185	193	10	12	1	227	256
9	7	1	146	172	10	12	2	122	114
9	7	2	204	168	10	12	3	229	205
9	7	3	103	125	10	14	0	139	167
9	7	4	107	122	10	14	1	290	298
9	9	0	175	185	10	14	2	133	152
9	9	1	150	196	10	14	3	228	242
9	9	2	125	163	10	16	0	99	117
9	9	3	118	153	10	16	1	234	273
9	9	4	100	121	10	16	2	112	104
9	11	0	321	365	10	18	0	163	208
9	11	1	188	134	10	18	1	53	66
9	11	2	315	313	10	18	2	212	189
9	11	3	125	101	10	20	0	57	61
9	13	0	132	101	11	1	1	177	129
9	13	1	278	264	11	1	2	91	62
9	13	2	120	86	11	1	3	124	101
9	13	3	201	208	11	1	4	59	39
9	15	0	56	73	11	3	0	220	203
9	15	1	180	193	11	3	1	184	175
9	15	2	62	60	11	3	2	182	172
9	15	3	105	154	11	3	3	181	136
9	17	0	264	295	11	3	4	137	122
9	17	1	237	220	11	5	0	258	207
9	17	2	244	265	11	5	1	268	302
9	19	0	95	116	11	5	2	231	177
9	19	1	27	50	11	5	3	247	228
9	21	2	34	16	11	5	4	162	123
9	23	0	22	4	11	7	0	113	116
10	0	1	484	412	11	7	1	82	103
10	0	2	262	210	11	7	2	113	102
10	0	3	364	299	11	7	3	89	82
10	0	4	153	129	11	7	4	60	76
10	2	0	93	126	11	9	0	245	236
10	2	2	115	101	11	9	1	220	183
10	2	3	58	84	11	9	2	190	205
10	4	0	218	196	11	9	3	169	139
10	4	1	200	230	11	11	2	128	156
10	4	2	174	175	11	11	3	118	164
10	4	3	179	173	11	13	0	106	96
10	4	4	138	133	11	13	1	158	179
10	6	0	482	463	11	13	2	101	85

h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c
11	13	3	121	144	13	5	3	172	127
11	15	0	63	68	13	7	1	35	49
11	15	1	118	137	13	7	3	44	41
11	15	2	72	61	13	9	0	164	213
11	17	0	42	42	13	9	1	183	167
11	17	2	40	39	13	9	2	224	185
11	19	0	203	201	13	9	3	148	128
11	19	1	119	111	13	11	0	112	126
12	0	1	405	375	13	11	1	124	139
12	0	2	697	654	13	11	2	94	108
12	0	3	285	295	13	13	2	51	50
12	0	4	481	459	13	15	0	69	81
12	0	0	170	140	13	15	2	50	73
12	2	1	423	361	13	17	0	67	103
12	2	2	138	121	13	17	1	99	112
12	2	3	255	284	14	0	2	508	434
12	2	4	121	89	14	0	3	80	63
12	4	0	353	341	14	2	0	280	254
12	4	1	322	313	14	2	1	246	167
12	4	2	352	297	14	2	2	279	218
12	4	3	276	242	14	2	3	172	121
12	4	4	194	217	14	4	0	150	122
12	6	0	123	118	14	4	1	715	607
12	6	1	166	135	14	4	2	202	106
12	6	2	123	108	14	4	3	543	481
12	6	3	134	108	14	6	0	300	371
12	6	4	99	85	14	6	1	277	342
12	8	0	353	360	14	6	2	288	332
12	8	1	285	275	14	6	3	216	268
12	8	2	352	323	14	8	0	69	72
12	8	3	231	225	14	8	1	341	346
12	10	0	142	159	14	8	2	52	69
12	10	1	452	424	14	8	3	317	280
12	10	2	111	142	14	10	0	122	176
12	10	3	318	343	14	10	1	358	404
12	12	0	123	127	14	10	2	107	163
12	12	1	70	65	14	10	3	287	327
12	12	2	163	112	14	12	0	108	150
12	12	3	96	49	14	12	1	132	175
12	14	0	176	192	14	12	2	116	134
12	14	1	234	255	14	14	0	700	683
12	14	2	145	175	14	14	1	325	240
13	1	3	51	72	14	14	2	593	626
12	16	0	138	137	14	16	0	167	172
12	16	1	41	54	14	16	1	137	159
12	16	2	149	126	15	1	1	102	106
12	18	0	134	173	15	1	2	189	140
12	18	1	320	322	15	1	3	125	90
13	3	0	204	233	15	3	1	132	99
13	3	2	268	205	15	3	2	143	100
13	3	3	21	61	15	3	3	110	78
13	3	4	127	151	15	5	0	184	210
13	5	0	314	298	15	5	1	84	76
13	5	1	226	167	15	5	2	231	187
13	5	2	292	263	15	5	3	60	59
13	11	3	83	106	15	7	0	70	75

h	k	l	F _O	F _C
15	7	2	98	69
15	7	3	37	30
15	9	0	238	252
15	9	1	191	148
15	9	2	207	225
15	9	3	102	120
15	11	0	153	129
15	11	1	150	156
15	11	2	135	116
15	13	0	100	112
15	13	1	53	68
15	13	2	96	102
15	15	0	21	40
16	0	1	80	109
16	0	2	465	428
16	0	3	97	99
16	2	1	402	355
16	2	3	297	285
16	4	1	168	182
16	4	3	187	145
16	6	0	132	157
16	6	2	146	139
16	6	3	86	95
16	8	0	295	310
16	8	1	90	120
16	8	2	307	275
16	8	3	127	99
16	10	0	92	81
16	10	1	274	294
16	10	2	107	70
16	12	0	150	169
16	12	1	83	108
16	12	2	122	152
16	14	0	93	107
16	16	0	97	108

APPENDICE V

Distances interatomiques en Å des atomes de la structure de $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (ceux-ci sont ordonnés comme il est indiqué sur la figure 50).

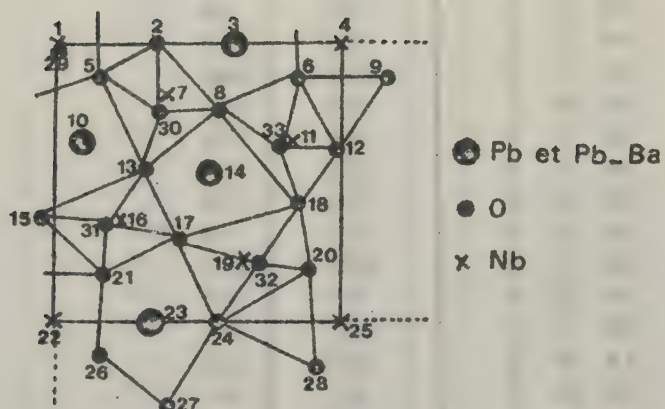


Fig. 50 - $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -

Distances interatomiques dans l'unité asymétrique

Pb Ba (3)	-	PbBa (10)	5.52	PbBa (3)	-	Nb (4)	4.11
Pb (14)	-	PbBa (3)	4.45	PbBa (3)	-	Nb (7)	3.45
Pb (14)	-	PbBa (10)	4.04	PbBa (3)	-	Nb (11)	4.12
Pb (14)	-	PbBa (23)	4.78	PbBa (10)	-	Nb (1)	3.70
				PbBa (10)	-	Nb (7)	3.34
Pb (14)	-	Nb (7)	3.44	PbBa (10)	-	Nb (16)	3.48
Pb (14)	-	Nb (11)	3.35	PbBa (23)	-	Nb (16)	3.82
Pb (14)	-	Nb (16)	3.50	PbBa (23)	-	Nb (19)	3.95
Pb (14)	-	Nb (19)	3.41	PbBa (23)	-	Nb (22)	3.43

Pb	(14)	-	0	(8)	2.51	0	(2)	-	0	(5)	2.32
Pb	(14)	-	0	(13)	2.84	0	(2)	-	0	(30)	3.03
Pb	(14)	-	0	(17)	2.77	0	(5)	-	0	(13)	2.57
Pb	(14)	-	0	(18)	3.01	0	(5)	-	0	(30)	2.84
Pb	(14)	-	0	(30)	2.48	0	(6)	-	0	(8)	2.77
Pb	(14)	-	0	(31)	3.30	0	(6)	-	0	(9)	3.02
Pb	(14)	-	0	(33)	2.47	0	(6)	-	0	(12)	3.09
						0	(6)	-	0	(33)	2.99
PbBa	(3)	-	0	(2)	3.13	0	(8)	-	0	(13)	2.74
PbBa	(3)	-	0	(6)	2.90	0	(8)	-	0	(30)	2.82
PbBa	(3)	-	0	(8)	3.49	0	(8)	-	0	(33)	2.58
PbBa	(3)	-	0	(30)	3.17	0	(9)	-	0	(12)	2.79
PbBa	(3)	-	0	(33)	3.59	0	(12)	-	0	(18)	2.69
PbBa	(10)	-	0	(13)	2.76	0	(12)	-	0	(33)	2.94
PbBa	(10)	-	0	(15)	3.19	0	(13)	-	0	(15)	3.25
PbBa	(10)	-	0	(29)	4.03	0	(13)	-	0	(17)	2.78
PbBa	(10)	-	0	(31)	2.84	0	(13)	-	0	(30)	2.53
PbBa	(23)	-	0	(17)	3.41	0	(13)	-	0	(31)	2.94
PbBa	(23)	-	0	(21)	2.72	0	(15)	-	0	(21)	2.81
PbBa	(23)	-	0	(24)	2.83	0	(15)	-	0	(31)	2.73
PbBa	(23)	-	0	(26)	2.79	0	(17)	-	0	(18)	3.04
PbBa	(23)	-	0	(27)	3.57	0	(17)	-	0	(21)	2.80
						0	(17)	-	0	(24)	2.79
						0	(17)	-	0	(31)	3.08
Nb	(1)	-	0	(5)	2.05	0	(17)	-	0	(32)	3.18
Nb	(2)	-	0	(7)	1.90	0	(18)	-	0	(20)	2.36
Nb	(4)	-	0	(6)	2.04	0	(18)	-	0	(32)	2.99
Nb	(5)	-	0	(7)	1.99	0	(18)	-	0	(33)	2.67
Nb	(6)	-	0	(11)	2.16	0	(20)	-	0	(32)	2.60
Nb	(7)	-	0	(8)	2.18	0	(21)	-	0	(26)	2.61
Nb	(7)	-	0	(13)	2.03	0	(21)	-	0	(31)	2.65
Nb	(7)	-	0	(30)	1.99	0	(24)	-	0	(32)	2.76
Nb	(8)	-	0	(11)	1.92						
Nb	(11)	-	0	(12)	1.97						
Nb	(11)	-	0	(18)	1.92						
Nb	(11)	-	0	(33)	1.96						
Nb	(13)	-	0	(16)	1.96						
Nb	(15)	-	0	(16)	2.17						
Nb	(16)	-	0	(17)	2.03						
Nb	(16)	-	0	(21)	1.96						
Nb	(16)	-	0	(31)	1.98						
Nb	(17)	-	0	(19)	1.94						
Nb	(18)	-	0	(19)	2.06						
Nb	(19)	-	0	(20)	2.13						
Nb	(19)	-	0	(24)	2.07						
Nb	(19)	-	0	(32)	2.04						
Nb	(20)	-	0	(25)	1.94						
Nb	(21)	-	0	(22)	1.90						
Nb	(22)	-	0	(26)	1.90						

